Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Henning Gleich
aus
Duisburg

Referent: Prof. Dr.-Ing. Horst Nowack
Korreferent: Prof. Dr. sc. nat. Claus Bischof
Tag der mündlichen Prüfung: 14. April 2004

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1987 bis Januar 1993 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Werkstofftechnik des Fachbereiches Maschinenbau an der Universität Duisburg-Gesamthochschule.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Nowack gilt mein besonderer Dank für die Übernahme des Referates, für seine stetigen sehr engagierten Bemühungen und Anregungen zu dieser Arbeit, insbesondere jedoch für seine Betreuung in der Zeit nach meiner Zeit als Mitarbeiter des Fachgebietes Werkstofftechnik während meiner industriellen Tätigkeit bei INPRO mbH und für sein persönliches Engagement auch außerhalb dieser Arbeit. Vielen Dank !

Herrn Prof. Dr. sc. nat. C. Bischof, ehemals Akademie der Wissenschaften der DDR, danke ich nicht nur für seine gutachterliche Tätigkeit, sondern besonders auch für die persönliche Begleitung meiner Forschungsarbeiten über mehr als 10 Jahre. Dankeschön !

Posthum sei an dieser Stelle Herrn Prof. em. Dr.-Ing. H. G. Moslé (✞ 1994) für die Möglichkeit gedankt, meine wissenschaftliche Weiterqualifikation als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Werkstofftechnik beginnen zu dürfen.

Ebenfalls danken möchte ich meinem derzeitigen Arbeitgeber, der Fa. INPRO mbH, stellvertretend den Herren Dr.-Ing. K.-V. von Schöning und Dr.-Ing. U. Bethke, die mir die Möglichkeit gaben, auch einige meiner industriellen Entwicklungsergebnisse im Rahmen der vorliegenden Arbeit nutzen zu dürfen.

Mein Dank gilt weiterhin dem Wissenschftlichen Beirat der Swiss-Bonding, namentlich ihrem Präsidenten, Herrn Academicien E. H. Schindel-Bidinelli, für seine stets fachliche und konstruktive Unterstützung und Diskussion zum Verständnis der Klebtechnik.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Firmen, die meine Arbeiten begleiteten und mir stets unkompliziert Material und Know-how zur Verfügung stellten.

Dank gilt dann vor allem den fleißigen Helfern während meiner Tätigkeit im Fachgebiet Werkstofftechnik. Stellvertretend seien hier mein langjähriger Bürokollege Herr Prof. Dr.-Ing. H. Hansmann und Herr Dr.-Ing. R. M. Criens genannt, die mich bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit für die Plasmatechnik begeisterten. Einen ganz herzlichen Dank auch den vielen Studenten/-innen, die mir bei der Findung der wichtigen Ergebnisse im Rahmen der vorliegenden Arbeit halfen.

Es gab viele positive Umstände, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Persönlich danken möchte ich an dieser Stelle meinen Eltern, die mir durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium und meine wissenschaftliche Ausbildung ermöglichten und insbesondere meiner lieben Frau Martina, die mich während der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit uneingeschränkt persönlich unterstützte und sehr viel Geduld aufgebracht hat.

Duisburg, im April 2004 Henning Gleich

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen, Symbole und Indizes

Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
Ar	Argon
C	Kohlenstoff
-CN	Nitrilgruppe
$-CONH_2$	Säureamidgruppe
-COOH	Carboxylgruppe
-COOR	Estergruppe
>C=O	Carbonyl-Gruppe
EDS	Elektrische Doppelschicht
EP	Epoxid
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
H	Wasserstoff
HF	Hochfrequenz
$-(HC-CH_2)=O$	Epoxigruppe
H_2O	Wasser
KKB	Kunststoff-Kraftstoff-Behälter
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
MW	Mikrowelle
-N=C=O	Isocyanatgruppe
$-NH_2$	Aminogruppe
ND-Plasma	Niederdruck-Plasma
-OH	Hydroxylgruppe
O_2	Sauerstoff
PPE/SB	Styrolbutadien modifizierter Polyphenylenether
PP/EPDM	Blend aus Polypropylen und Ethylen-Propylen-Terpolymer
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PBT	Polybutylenterephthalat
PUR	Polyurethan

REM	Rasterelektronenmikroskop
R_{max}	maximale Rautiefe
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie

Symbole

A	m²	Fläche
D	[-]	Funktionaldeterminante
F	N	Kraft
g	kJ/kg	spezifische freie Enthalpie
m	kg	Masse
n	mol	Stoffmenge
p	Pa	Druck
s	kJ/kg K	Entropie
T	°C	Temperatur
t	sec	Zeit
v	m³	Volumen
W_a	mJ/m²	spezifische Adhäsionsarbeit
Θ	°	Randwinkel
Π_e	mN/m	Spreitdruck
γ	mN/m	Oberflächenenergie (solid), Oberflächenspannung (liquid), Grenzflächenenergie (solid/liquid)
σ	MPa	Verbundfestigkeit
μ	J/mol	chemisches Potential
Φ	[-]	Wechselwirkungsparameter

Indizes

a	advancing, Vorrückwinkel
d	dispersiv
e	equal, Gleichgewichtswinkel
g	geometrische Fläche
l	liquid, flüssige Phase

p	polar
r	receding, Rückzugswinkel
s	solid, feste Phase
v	vapor, gasförmige Phase
w	wahre Fläche

1 Einleitung und Problemstellung

Die Verbindung unterschiedlicher Materialien mit Hilfe der modernen Fügetechnik *Kleben* repräsentiert einen innovativen Fügeprozess mit hohem Entwicklungstempo. Die klassischen Fügeverfahren wie Schrauben, Nieten, Löten und Schweißen haben dagegen bereits ein hohes Niveau und Leistungsgrenzen erreicht. Sieht man von der eingeschränkten thermischen Belastbarkeit ab, ermöglichen Klebverbindungen eine flächige Krafteinleitung und –verteilung in der Klebefuge. Damit sind höhere statische und dynamische Belastungen bei geklebten Konstruktionen übertragbar. Klebprozesse sind auch automatisierbar, und es sind eine hohe Qualität, Reproduzierbarkeit und günstige Kosten realisierbar.

Klebtechnologisch ist besonders das Kleben von Polymerwerkstoffen interessant. Dabei spielen thermoplastische Kunststoffe eine dominierende Rolle. Aufgrund der geringen Dichte, der vielseitigen und einfachen Formgebungsmöglichkeiten, dem niedrigen Energieaufwand zu ihrer Herstellung und des niedrigen Rohstoffpreises expandieren die Polymerwerkstoffe ständig. Ein weiterer Aspekt ist, dass sich die molekulare und morphologische Struktur entsprechend den mechanischen und physikalisch-chemischen Erfordernissen gezielt modifizieren lässt /1/.

Einige technisch und wirtschaftlich bedeutsame Thermoplaste lassen sich jedoch aufgrund ihrer strukturell bedingten niedrigen Oberflächenenergie sowie Apolarität sehr schlecht verkleben. Zu diesen gehören vor allem die Polyolefine und darunter das für konstruktive Anwendungen zunehmend an Bedeutung gewinnende Polypropylen /2-7/. Diese Polymere sind nicht oder nur bedingt lös- bzw. quellbar /8/. Daher ist auch eine „Diffusionsklebung“ /9/ mit lösemittelhaltigen Klebstoffen, bei der in der sich ausbildenden Grenzflächenschicht eine wechselseitige Diffusion von Polymermolekülsegmenten der Fügeteiloberfläche und der Klebstoffmoleküle unter Ausbildung einer stoffschlüssigen Verbindung stattfindet, nahezu nicht möglich. Es kommt daher primär die sogenannte „Adhäsionsklebung“ in Frage, die auf atomaren und zwischenmolekularen Wechselwirkungen, also auf Nebenvalenzkräften - vorrangig polarer Gruppen in der Ober- und Grenzflächenschicht der kontaktierenden Partner (Fügeteil und Klebstoffmolekül) - beruht (s. Kapitel 2.1.3).

Aus den dargestellten Besonderheiten der Polyolefine ergab sich die zu behandelnde Problemstellung dieser Arbeit. Es sollte systematisch untersucht werden, in welcher Weise mit der Adhäsionsklebung ausgewählter Polymerwerkstoffe, insbesondere mit den dem heutigen Umweltbewußtsein entsprechenden lösemittelfreien Klebstoffen, durch gezielte Vorbehandlung eine hinreichende Klebbarkeit und Verbundfestigkeit erreicht werden kann.

Zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften ist eine gezielte Veränderung des molekularen, thermodynamischen bzw. morphologischen Zustandes der Oberfläche mit Hilfe besonderer Vorbehandlungsmethoden erforderlich /10-12/. In der Praxis kommen bereits je nach Anforderung an die Adhäsionseigenschaften der Bauteile und mit dem Blick auf den Fertigungsdurchsatz bestimmte Vorbehandlungsmethoden zum Einsatz (vgl. Kapitel 2.3). Diese zielen auf die chemische und / oder physikalische Modifikation, die sogenannte „Aktivierung“ der Oberfläche des Fügeteils hin. Entscheidendes Ziel ist im Allgemeinen, polare Gruppen in der Oberflächenschicht zu erzeugen.

Die bisher in der Literatur mitgeteilten Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen gezielten Oberflächenveränderungen und den daraus resultierenden Verbesserungen des Adhäsionsvermögens, also der Haftungseigenschaften, hatten im wesentlichen empirischen Charakter /z. B. 3, 12-18/. Es konnte noch keine exakte wissenschaftlich begründete Deutung der Ergebnisse gefunden werden oder die Erklärungen sind noch lückenhaft.

Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es daher, ausgehend von dem Studium und der kritischen Bewertung des vorliegenden internationalen Kenntnisstandes einen Beitrag zur Verbesserung der Hafteigenschaften der Klebverbindungen zu leisten, wobei die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen stets eine wichtige Basis bildeten.

Die Niederdruck-Plasmatechnik hat inzwischen unter den Oberflächen-Vorbehandlungsverfahren eine große Bedeutung erlangt. Wegen ihrer Umweltverträglichkeit und Leistungsfähigkeit sollte sie auch in der vorliegenden Arbeit im Mittelpunkt stehen. Ziel war es, diejenige Kombination der internen und externen Prozessparameter zu finden, die zu einer optimalen Modifikation („Aktivierung“) der interessierenden Polymeroberflächen – dies sind im Rahmen dieser Arbeit Polypropylen (PP) und Polybutylenterephthalat (PBT) – führt. Die die Plasmavorbehandlung kontrollierenden Parameter stellen ein Mehrparameterfeld dar. Ihre optimale Kombination ist nicht einfach durch lineare Extrapolationen der Wirkung der einzelnen Parameter zu finden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die extrapolierende Gradientenstrategie als Grundlage eines analytischen Optimierungsansatzes gewählt werden.

Externe Parameter sind ebenfalls bedeutend, wenn die Übertragung von Laborergebnissen auf Produktionsverhältnisse erfolgen soll (Scale up). Hier sind insbesondere Fragestellungen, wie z. B. nach der Einordnung der Vorbehandlung in den Produktionsablauf, der Beladungsgrad der Prozesskammer und die Lage der Bauteile in der Kammer, die Konditionierung der Fügeteile und die Liegezeit zwischen Vorbehandlung und Verklebung von Bedeutung.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der plasmachemischen Veränderung der Fügeteiloberfläche, sowie des oberflächenenergetischen Zustandes, insbesondere ihrer Polarität und der bei der Verklebung mit lösemittelfreien Klebstoffen erreichten Verbundfestigkeit. Hier sollte ein für die Praxis geeigneter Zusammenhang gefunden werden, der eine gezielte Optimierung der Verbundfestigkeit ermöglicht. Zu ihrer experimentellen Bestimmung hat sich der Scherversuch besonders bewährt /19-20/. Es gibt jedoch noch eine Reihe anderer Methoden zur Bestimmung der Verbundfestigkeit. In dieser Arbeit steht der Scherversuch im Mittelpunkt.

Außer einer Betrachtung des mechanischen Verhaltens ist auch eine systematische Bewertung der Bruchbilder (Adhäsions-, Kohäsions- oder Mischbruch) erforderlich, um eine optimale Einstellung der Plasmaprozessparameter zu finden.

Die Oberflächenenergie sowohl der Fügeteiloberflächen als auch der Klebstoffe sollte mit thermodynamisch begründeten Randwinkelmessungen bestimmt werden. Dabei kommt es auf die geeignete Kombination der Testflüssigkeiten an. Spezielle Testflüssigkeiten spielen auch bei der industriellen Herstellung der Klebverbunde eine wichtige Rolle, um Qualität und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Überhaupt sind produktionsnahe Qualitätssicherungsmassnahmen für das konstruktive Kleben, die schon im Vorfeld Hinweise auf die zu erwartende Verbundfestigkeit geben, von zentralem Interesse und werden daher auch in der vorliegenden Arbeit behandelt.

2 Grundlagen und derzeitiger Stand der Technik auf dem Gebiet der Klebtechnologie

2.1 Grundlagen der Haftung

Das Verbinden gleicher und unterschiedlicher Werkstoffe mit Hilfe des Klebens ist eine sehr alte Fügetechnik. Beim Verkleben werden die Fügeteile in der Regel bis auf wenige Ausnahmen ohne eine Veränderung der Gefügestruktur der Fügeteiloberflächenschicht kraftschlüssig miteinander verbunden /21/.

Viele Jahrhunderte lang wurde das Problem der Klebfestigkeit rein empirisch angegangen. Dabei gab es vielfach Mißerfolge. Dies führte zu einer gewissen Skepsis gegenüber dem Kleben. Die Ursache lag vor allem im unzureichenden Wissen um die chemischen und physikalischen Vorgänge in den Kontaktzonen, also an den Grenzflächen zwischen dem Klebstoff und den Fügeteilen. **Abbildung 2.1** zeigt schematisch eine einfache Klebung. Eine Klebung stellt ein *Mehrschichtsystem* dar. Weitgehend homogene Volumenphasen - einer Fügeteil- und einer Klebstoffphase - werden über zwei Grenzschichtphasen miteinander verbunden. Die Grenzschichtphasen sind neben der Kohäsionsfestigkeit der Fügeteile besonders wichtig für die erreichbare Festigkeit eines Verbundes. Die Grenzschichtphasen sind nicht homogen und ihre Struktur unterscheidet sich von der Struktur der beteiligten Volumenphasen. Je nach Stoffsystem liegt ihre Dicke im mm-Bereich und reicht bis in den µm-Bereich hinein. Angestrebt wird eine gute und dauerhafte *Haftung* in den *Grenzschichten*.

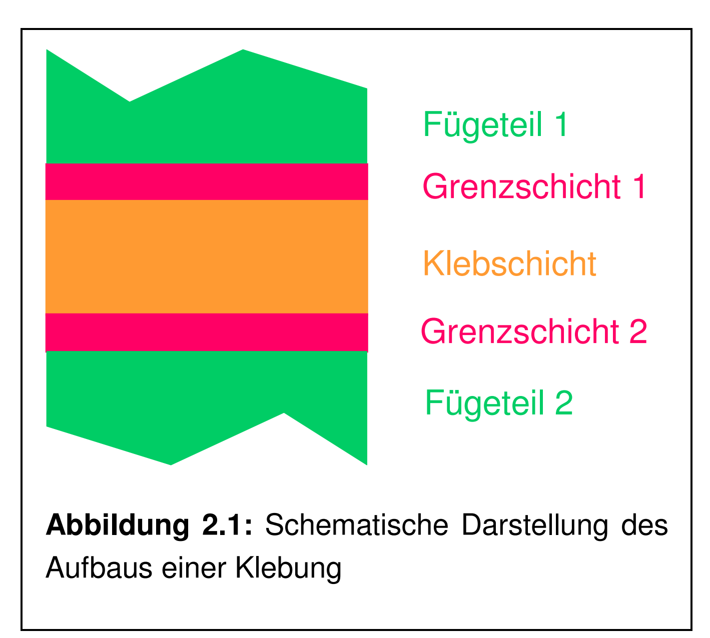


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Klebung

2.1.1 Ursachen für das Phänomen Haftung

Die bisherigen wissenschaftlichen und praktischen Untersuchungen vieler Autoren ergaben, dass das Phänomen *Haftung* sehr komplex ist. Es schliesst mehrere Einzelbeiträge im atomaren und molekularen Bereich ein. Es wirken insbesondere Nebenvalenzkräfte (vgl. **Abbildung 2.3**), die vom molekularen Aufbau abhängen und auf polaren, z. B. Carbonyl-, Car-

boxyl-, Amid-, Amin- oder anderen Gruppen beruhen oder auf unpolaren Gruppen, wie z. B. Olefin- und Diolefin-Strukturen.

Der Zusammenhalt bei den Volumenphasen wird von dreidimensional wirkenden Kräften im Volumen bewirkt. An der Oberfläche wirken die Kräfte jedoch nicht in allen Raumrichtungen in gleicher Höhe (vgl. **Abbildung 2.2**). Das führt dazu, dass sich die Atome und Moleküle an der Oberfläche in einem energiereicheren Zustand befinden. Mit den noch vorhandenen Restkräften werden Moleküle aus der angrenzenden Gas- oder Flüssigphase angezogen. Ihre Anbindung erfolgt dann durch Chemi- oder Physisorption. Dieser Mechanismus bildet die wichtigste Grundlage der Haftung.

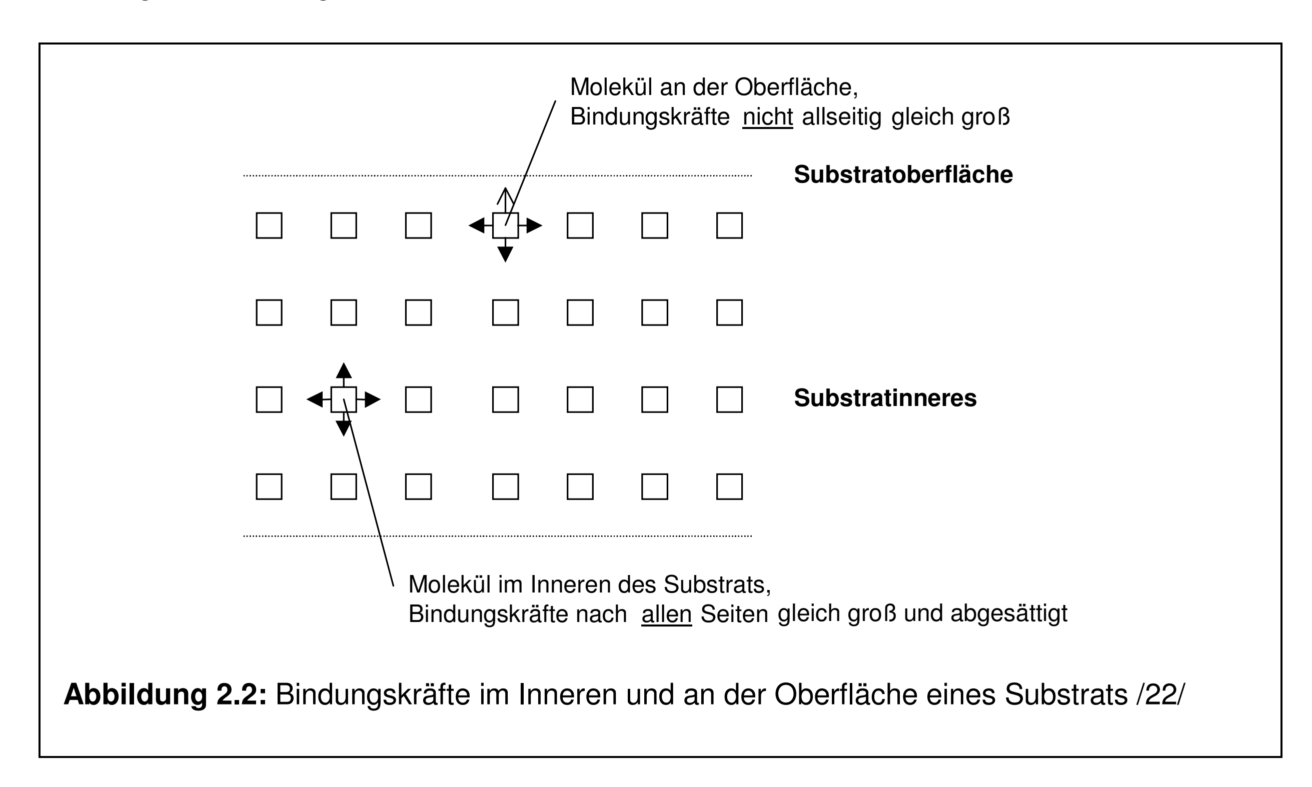


Abbildung 2.2: Bindungskräfte im Inneren und an der Oberfläche eines Substrats /22/

Nach *Bischof* und *Possart* /22/ ist es auch heute noch schwierig, diese Vorgänge quantitativ zu beschreiben. Jedes Stoffsystem weist entsprechend seinem atomaren und molekularen Aufbau an der Oberfläche andere zwischenmolekulare Wechselwirkungen auf. Damit ist auch die Haftung unterschiedlich groß. Es ist inzwischen bekannt, dass die die Haftung bewirkenden Vorgänge nicht nur an den obersten Molekülllagen ablaufen, sondern sich je nach Struktur und Aufbau der Substrate über mehrere Atom- bzw. Molekülschichten erstrecken. Bei den Untersuchungen zum Adhäsionsvermögen ist also immer von der Existenz einer Oberflächen- bzw. Grenzflächenschicht mit einer bestimmten Struktur, die sich in einem bestimmten Zustand befindet, auszugehen /30/. Aus diesem Grund kann die Haftung wie folgt definiert werden /22/: Haftung repräsentiert eine Erscheinung, die auf zwischenmolekularen Wechselwirkungen an den Phasengrenzen fest/gasförmig und fest/flüssig oder fest/fest beruht und als Widerstand gegenüber einer trennenden Beanspruchung in Erscheinung tritt /22/.

Eine genauere quantitative Bestimmung der Haftung ist bis heute im Wesentlichen nur experimentell mit mechanischen Festigkeitsuntersuchungen möglich. Die so ermittelte *Haftfestigkeit*

stellt jedoch nur einen summarischen Ausdruck im Sinne einer Gesamtfestigkeit dar. Weder die Anzahl der Kontaktstellen je Flächeneinheit, noch die Art der hier wirkenden Kräfte sind im allgemeinen bekannt. In /22/ wird daher empfohlen, den Begriff der *Verbundfestigkeit* vorzuziehen. Die Verbundfestigkeit schliesst nicht allein die Adhäsion ein, sondern erfasst auch die Wirkung von Einflüssen, die über die erwähnten zwischenmolekularen Wechselwirkungen hinaus gehen. Dies sind z. B. zusätzliche Einflussgrößen aus dem Versuch, wie der Geometrie der Prüfkörper, Umgebungs- bzw. Medieneinflüsse und die Art der Durchführung der Versuche.

Im Zusammenhang mit der Bewertung der Verbundfestigkeit muss auch die Art der Brüche charakterisiert werden. Eine Klebung kann

- in den Grenzschichtphasen (Adhäsionsbruch)
- in der Klebschicht (Kohäsionsbruch)
- in Form eines Mischbruchs

versagen.

2.1.2 Bedeutung der Ober- und Grenzflächenschichten

Aus den Darstellungen zuvor wurde deutlich, dass der chemische, der physikalische und der thermodynamische *Zustand der Oberfläche* Hauptkriterien für die erzielbare Haftung sind /27/. An der Oberfläche entwickeln sich abhängig von ihrer molekularen Struktur die Nebenvalenzkräfte, die für Adhäsionsverklebungen wichtig sind. Ihre Wirkung entfaltet sich in den Grenzflächenschichten und bestimmt die Festigkeit des Klebverbundes.

2.1.2.1 Wechselwirkungskräfte und Bindungsarten

In **Abbildung 2.3** ist eine Übersicht über die Bindungskräfte in Grenzflächenschichten gegeben. Vergleicht man die Reichweite der Kräfte und die Bindungsenergien, so wird deutlich, dass sich einerseits ein enger Kontakt zwischen Fügeteiloberfläche und den Klebstoffmolekülen entwickeln muss und sich andererseits entsprechend chemische Bindungen ausbilden können, um eine hinreichende Verbundfestigkeit zu erzielen.

Es wurden inzwischen Berechnungen zur Bestimmung der maximal erreichbaren Adhäsionskräfte aufgrund der physikalischen und chemischen Wechselwirkungen in der Grenzschicht durchgeführt. Die berechneten Werte waren jedoch deutlich höher als diejenigen, die bei Haftungsmessungen gefunden wurden /27/. Dies weist darauf hin, dass in der Grenzschicht wahrscheinlich auch zusätzliche Störungen des Klebstoffgefüges auftreten. Als eine solche kommt infrage, dass die chemischen Gruppen im Klebstoff, die chemisorbiert werden, in der Regel auch diejenigen sind, die an der Polymerisation des Klebstoffes beteiligt sind. Werden diese Gruppen jedoch aufgrund der Chemisorption von der Polymerisation ausgeschlossen, entsteht eine Zone gestörter Polymerisation in der Grenzschicht, die die Festigkeit des Verbundes herabsetzt („weak boundary layer“) /23/. Weiterhin muss auch der Oberflächenmorphologie des Substrates Beachtung geschenkt werden, da sie einen selektierenden Einfluss auf den Klebstoff im grenzschichtnahen Bereich ausüben kann.

Niedermolekulare Klebstoffbestandteile können eher in kleine Oberflächenporen eindringen als hochmolekulare. Dies führt zu lokalen Konzentrationsschwankungen und –gefällen in der Grenzschicht und auch im darüber liegenden Klebstoff. Der Aushärtungsprozess im Grenzschichtbereich kann auch dadurch gestört werden und es kann zur Ausbildung von Eigenspannungen kommen. Generell gilt jedoch, dass adhäsive zwischenmolekulare Bindungskräfte nur über wenige Nanometer wirken /4, 21-22, 24-26, 28/.

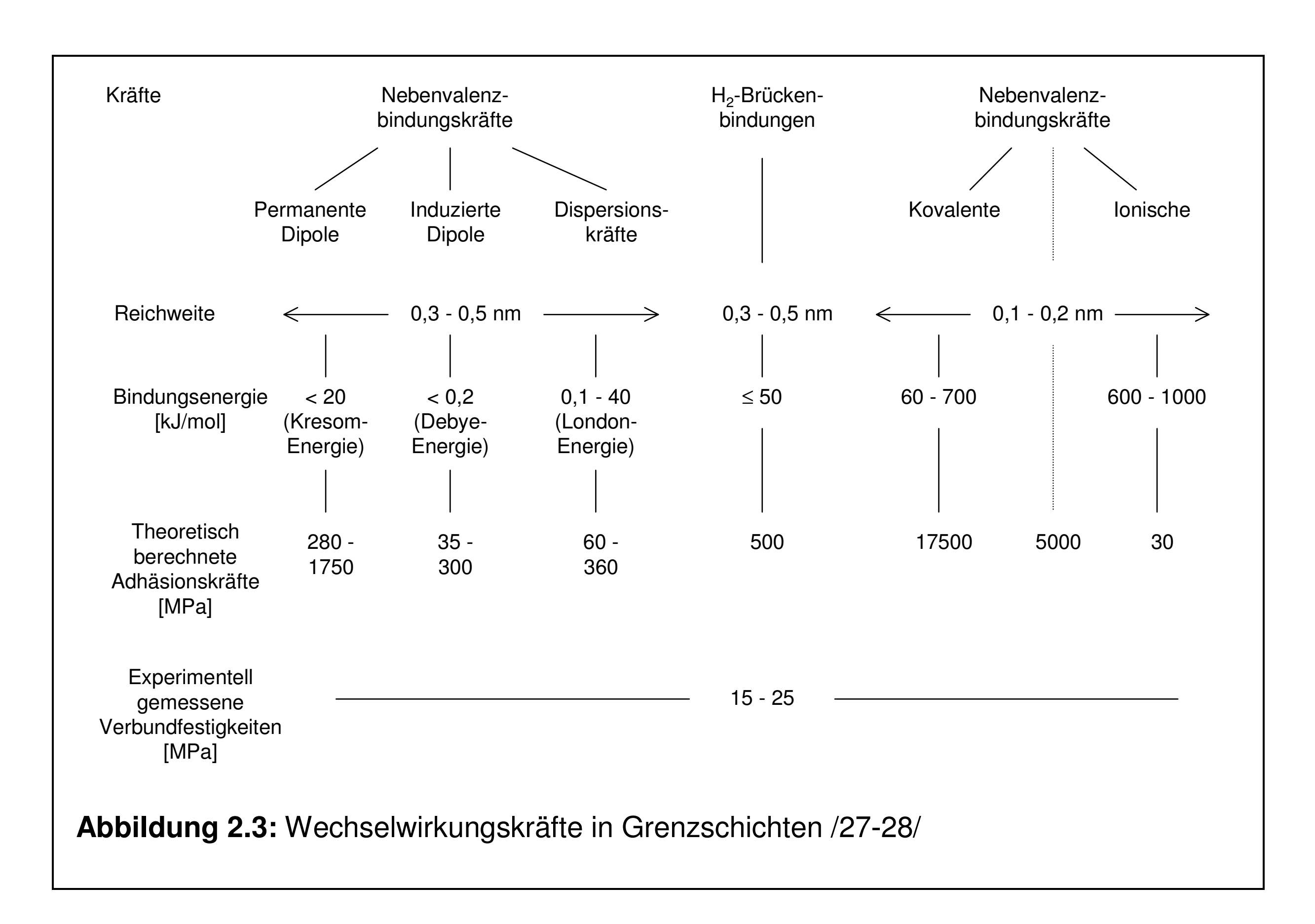


Abbildung 2.3: Wechselwirkungskräfte in Grenzschichten /27-28/

Die zwischenmolekularen Bindungskräfte sind, wie aus **Abbildung 2.3** hervorgeht, häufig die Folge von Dipoleffekten (vgl. Kap. 2.2.2), Induktionskräften, Wasserstoff-Brückenbindungen und unpolaren Nebenvalenzkräften (Dispersionskräfte). Hierauf wird später in diesem Kapitel noch näher eingegangen. Hier liegt ein großes Potenzial für die Verbesserung von Klebungen. Dabei ist es erstrebenswert, mittels einer entsprechenden „Aktivierung" der Fügeteiloberflächen einen möglichst großen Anteil unpolarer Kräfte in polare umzuwandeln.

Bei Thermoplasten – insbesondere bei Polyolefinen - sind wie auch bei vielen anderen Kunststoffen häufig keine oder nur wenige polare Kräfteanteile an der Oberfläche vorhanden. Hier ist also eine entsprechende Aktivierung der Fügeteiloberflächen zweckmäßig (vgl. Kap. 2.3).

Die Analyse der Fachliteratur zeigt, dass es eine Reihe von Detailerkenntnissen und experimentellen Erfahrungen gibt, aufgrund deren eine gezielte Oberflächenmodifikation der Fügeteile vorgenommen werden kann und die Hinweise auf die geeigneten Klebstoffe geben.

Außer den bisher erwähnten Kräften können in Abhängigkeit vom energetischen Zustand der Oberfläche der Fügepartner auch Ladungsträgerübergänge an den Grenzflächenschichten unter Ausbildung sog. elektrischer Doppelschichten (EDS) stattfinden /46/, die einen zusätzlichen Anteil zur Haftung liefern. Im Falle von Polymer-/Polymer-Verklebungen kommen noch Diffusionsvorgänge (vgl. Kapitel 2.2.3) von Molekülsegmenten hinzu.

Adhäsionskräfte - Kohäsionskräfte

Im Hinblick auf die Bindungskräfte bei Klebungen werden grundsätzlich *Adhäsions-* und *Kohäsionskräfte* unterschieden. Adhäsionskräfte wirken - wie bereits dargestellt wurde - an den Kontaktflächen der Fügepartner, Kohäsionskräfte sind dagegen Kräfte im Inneren der Fügepartner oder in der Klebschicht. Die Bindungskräfte können aufgrund verschiedener Bindungsarten entstehen, die in **Abbildung 2.4** schematisch zusammengefasst sind /4/. Eine Diskussion aller Bindungsarten im Detail würde hier zuweit führen. Es sollen deshalb nur einige wesentliche genannt werden.

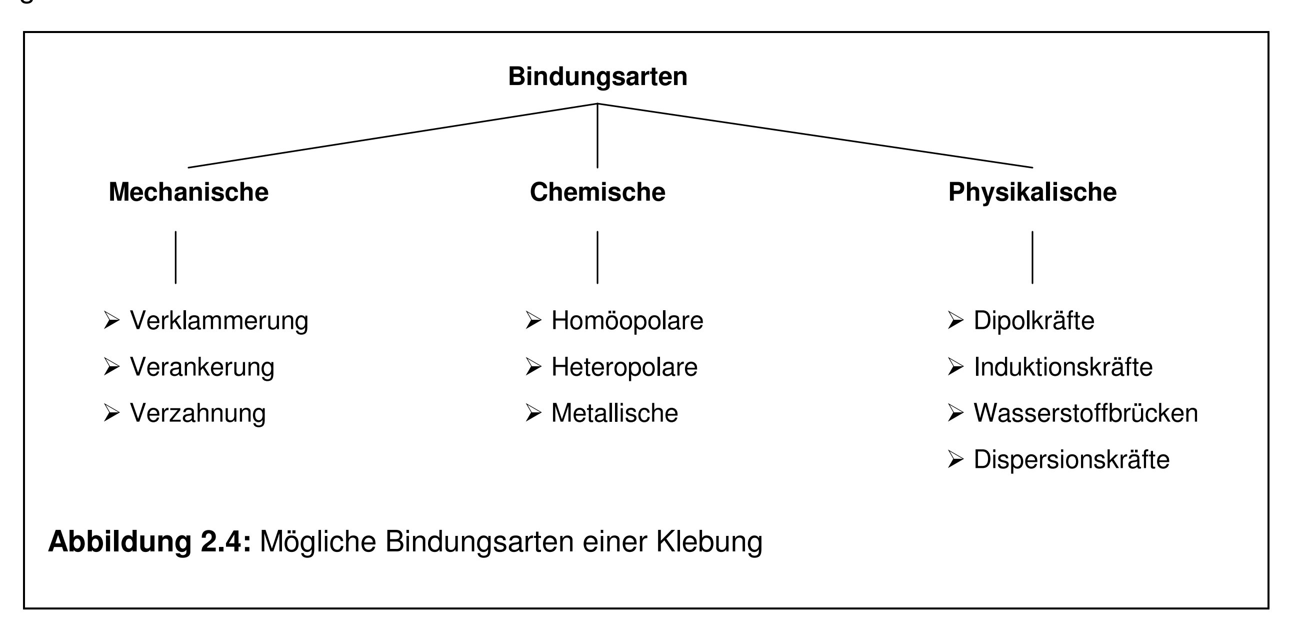


Abbildung 2.4: Mögliche Bindungsarten einer Klebung

Man kann

- Mechanische Bindungen,
- Chemische Bindungen und
- Physikalische Bindungen unterscheiden.

Mechanische Bindungen sind mechanische Verklammerungen bzw. Verankerungen, die durch das Eindringen bzw. Einlagern des flüssigen Klebstoffes in Vertiefungen (Oberflächenrauhigkeit) oder Faserstrukturen (z. B. nach Skelettieren /29/) entstehen (vgl. auch Kapitel 2.2.1).

Zu den **Chemischen Bindungen** gehören:

- *Homöopolare,* kovalente Bindungen, die auch als *Atombindungen* bezeichnet werden. Sie entstehen, wenn zwei oder mehrere Atome mit ihren Valenzelektronen gemeinsame Elektronenpaare bilden und so zu einem Molekül zusammentreten. Beispiele sind die Kohlenstoffverbindungen der organischen Chemie. Im Falle einer Klebung bedeutet das, dass sich Atome des Klebstoffes (Makromoleküle) mit Atomen des Fügeteils durch Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare verbinden.
- *Heteropolare* Bindungen, die auch als polare Bindungen bezeichnet werden oder auch als *Ionenbindung* bekannt sind. Ihre Wirkung beruht auf der Anziehung und schließlich Verbindung als Folge der entgegengesetzen Ladungen der Ionen (Kationen = positive Ladung und Anionen = negative Ladung).
- *Metallische* Bindungen werden durch die in Metallgittern auftretenden quasifreien Elektronen ermöglicht. Sie spielen jedoch im Hinblick auf die Adhäsion bei polymeren Werkstoffen keine Rolle.

Physikalische zwischenmolekulare Bindungen beruhen auf *Wechselwirkungskräften* (Anziehungs- und Abstoßungskräften). In **Abbildung 2.3** werden diese als *Nebenvalenzkräfte* bezeichnet. Diese Kräfte treten zwischen allen Molekülen auf und sind auf die Gesamtelektronenkonfiguration des Moleküls in Abhängigkeit vom atomaren Aufbau zurückzuführen. Zu den Anziehungkräften, die auch als *van-der-Waalsche Kräfte* bezeichnet werden, gehören Dipol-, Induktions- und Dispersionskräfte mit begrenzten Reichweiten. Weitere Erläuterungen hierzu befinden sich in Kapitel 2.2 (Adhäsionstheorien).

Die bei den Klebverbindungen für eine gute Adhäsion nutzbare Wirkung der aufgeführten Bindungskräfte ist umgekehrt proportional zur 3. Potenz der Atomabstände der beteiligten Partner. Aus diesem Grunde ist es – wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt - für eine gute Haftung notwendig, dass sich die Oberflächenmoleküle der kontaktierenden Phasen auf wenige Nanometer annähern.

2.1.2.2 Oberfläche und Rauhigkeit

Neben den molekularen Vorgängen an den Fügeteiloberflächen und in den Grenzflächenschichten kommt auch den makroskopischen Gegebenheiten an der Oberfläche eine große Bedeutung zu /27/. Es gibt keine ideal glatte Oberfläche, sondern es ist immer eine gewisse Rauhigkeit vorhanden, die einen Einfluss auf die erzielbare Verbundfestigkeit hat. In der Literatur werden im Zusammenhang mit der Rauhigkeit von Oberflächen drei Oberflächenkategorien unterschieden /4, 30/ und zwar die *geometrische*, die *wahre* und die *wirksame* Oberfläche (vgl. **Abbildung 2.5**).

Die *geometrische* Oberfläche ergibt sich aus den makroskopischen Abmessungen der Klebfläche. Sie wird in der Regel zur Berechnung der Verbundfestigkeit (d. h. Kraft pro Flächeneinheit) zugrunde gelegt.

Die *wahre* Oberfläche schliesst dagegen die Oberflächenrauhigkeit ein, die durch den Rauheitsgrad charakterisiert wird.

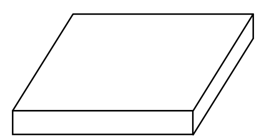
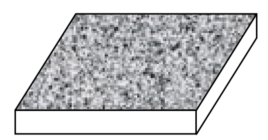
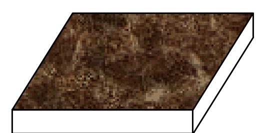
Oberfläche	**Charakterisitik**
1. Geometrische Oberfläche 	ergibt sich aus den makroskopischen Abmessungen der Phasengrenze
2. Wahre Oberfläche 	erfasst die Gesamtheit der mikroskopischen Unebenheiten
3. Wirksame Oberfläche 	Die Fläche, an der tatsächlich Adhäsion auftritt. Kann zur Zeit noch nicht bestimmt werden.

Abbildung 2.5: Einteilung der Oberflächenkategorien nach ihrer Struktur und Wirkung /4/

Da mit größer werdender Oberfläche auch die oberflächenabhängigen atomaren und molekularen Wechselwirkungen zunehmen, wirkt sich dies auf die Adhäsion günstig aus. Hierüber ist inzwischen einiges bekannt /31/. So ist auch bekannt, dass die gleiche Rauhigkeit - jedoch bei unterschiedlichen Fügeteiloberflächen - bei Anwendung desselben Klebstoffs nicht zu der gleichen Verbundfestigkeit führt. Es gilt weiterhin, dass die Klebschichtdicke auf die vorhandene maximale Rauhtiefe (R_{max}) abgestimmt werden muss /27/.

Die *wirksame* Oberfläche ist derjenige Anteil an der wahren Oberfläche, an dem die Elementarprozesse tatsächlich ablaufen. Es ist hier eine gute Benetzung, d. h. eine optimale Annäherung der Klebstoffmoleküle an die Oberflächenmoleküle des Fügeteils gefordert. In der Literatur wird jedoch gelegentlich geäußert /4/, dass für die Ausbildung starker mikroskopischer Bindungskräfte zwar eine gute Benetzung notwendig ist, dass aber zwischen dem Benetzungsvermögen einer Fügeteiloberfläche und der erzielbaren Festigkeit einer Klebverbindung keine direkte Beziehung gefunden wurde. Die Ergebnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen widersprechen dieser zuletzt geäußerten Theorie zumindest für die untersuchten Systeme.

Der energetische Zustand der Oberflächen hat auch einen wesentlichen Einfluss auf die Klebfestigkeit. Hierauf wird später im Kapitel 2.2 noch näher eingegangen.

2.1.3 Zusammenfassung

Die bisherigen Darstellungen sollten zeigen, dass die Ausbildung der Grenzflächenschicht und die erzielbare Haftung bzw. Festigkeit der Klebverbunde durch folgende Faktoren maßgeblich beeinflusst werden /32/:

- durch die chemische Zusammensetzung und durch deren Struktur, die geometrische und morphologische Gestalt sowie durch den herrschenden energetischen Zustand der Fügeteiloberfläche,
- durch die chemische Zusammensetzung und die Charakteristika der Klebstoffmoleküle (Funktionalität, Molmasse, Schmelzbereich, Segmentbeweglichkeit u.a.),
- durch die sich während der Härtung in der Klebfuge ausbildenden strukturellen übermolekularen Ordnungszustände,
- weiterhin durch die technologischen Bedingungen, die bei der Herstellung des Klebverbundes vorliegen (Temperatur, Zeit, Druck, Medium) und die die Ausbildung der übermolekularen Strukturen bis hin zur Ausbildung innerer Spannungen beeinflussen.

Zusammenfassend kann deshalb festgestellt werden:

Sollen eine gute Haftung und eine hohe Güte einer Klebverbindung erreicht werden, sind folgende zwei Ebenen zu berücksichtigen /27/:

- die *mikroskopische*, atomare bzw. molekulare Betrachtungsebene, in der die Elementarprozesse in den Phasengrenzschichten ablaufen, deren Wirkung dreidimensional ist und
- die *makroskopische*, übermolekulare Ebene, in der vor allem die Geometrie und Morphologie der kontaktierenden Oberflächenschichten, die übermolekulare Struktur der sich ausbildenden Grenzschicht und der grenzschichtnahen Bereiche, aber auch technologische Parameter von Bedeutung sind.

2.2 Adhäsionstheorien

Die komplexen atomaren und molekularen Wechselwirkungen bei der Adhäsion in den Phasengrenzschichten sind wie schon erwähnt seit dem vergangenen Jahrhundert Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten /22, 33/. Es entstanden die sogenannten *Adhäsionstheorien*. Man könnte die Adhäsionstheorien besser als Modelle bezeichnen und ihre Aussagen beziehen sich in der Regel nur auf Teilbereiche der Adhäsion. Die Theorien können jedoch bis heute das in Experimenten gefundene Verhalten nicht vollständig erklären. Bei allen Modellen werden die Oberflächenzustände der Fügepartner und ihre Wirkungen betrachtet (vgl. hierzu Kapitel 2.1). In **Abbildung 2.6** sind bisher bekannte Modelle zusammengefasst.

Der Grund dafür, dass keines der Modelle für sich allein das Phänomen der Adhäsion und die Vielfalt der Wechselwirkungen durchgehend und umfassend beschreiben kann, liegt darin, dass der in /1, 34-35/ beschriebene Einfluss der Fügeteiloberfläche auf die grenzschichtnahe Ausbildung der Klebschichtstruktur, die bis zu einigen hundert Moleküllagen dick sein kann, im Detail noch nicht genügend erfasst werden kann. Man spricht, wie in Kapitel 2.1.2 bereits erwähnt, von einer *Grenzflächenschicht*, die als dreidimensionales System zwischen den beiden in Kontakt tretenden Fügepartnern liegt /30/. In der Grenzflächenschicht kann es zu einer rein mechanischen Verbindung und / oder zur Bildung chemischer Hauptvalenzbindungen und / oder zur Ausbildung von Nebenvalenzbindungen kommen.

Somit schliesst der *Gesamtzustand* einer Grenzflächenschicht alle genannten atomaren, molekularen und übermolekularen Vorgänge ein, die unter dem Begriff *Adhäsion* zusammengefasst werden können /22/.

Im folgenden sollen einige bekannte Adhäsionstheorien kurz vorgestellt und diskutiert werden.

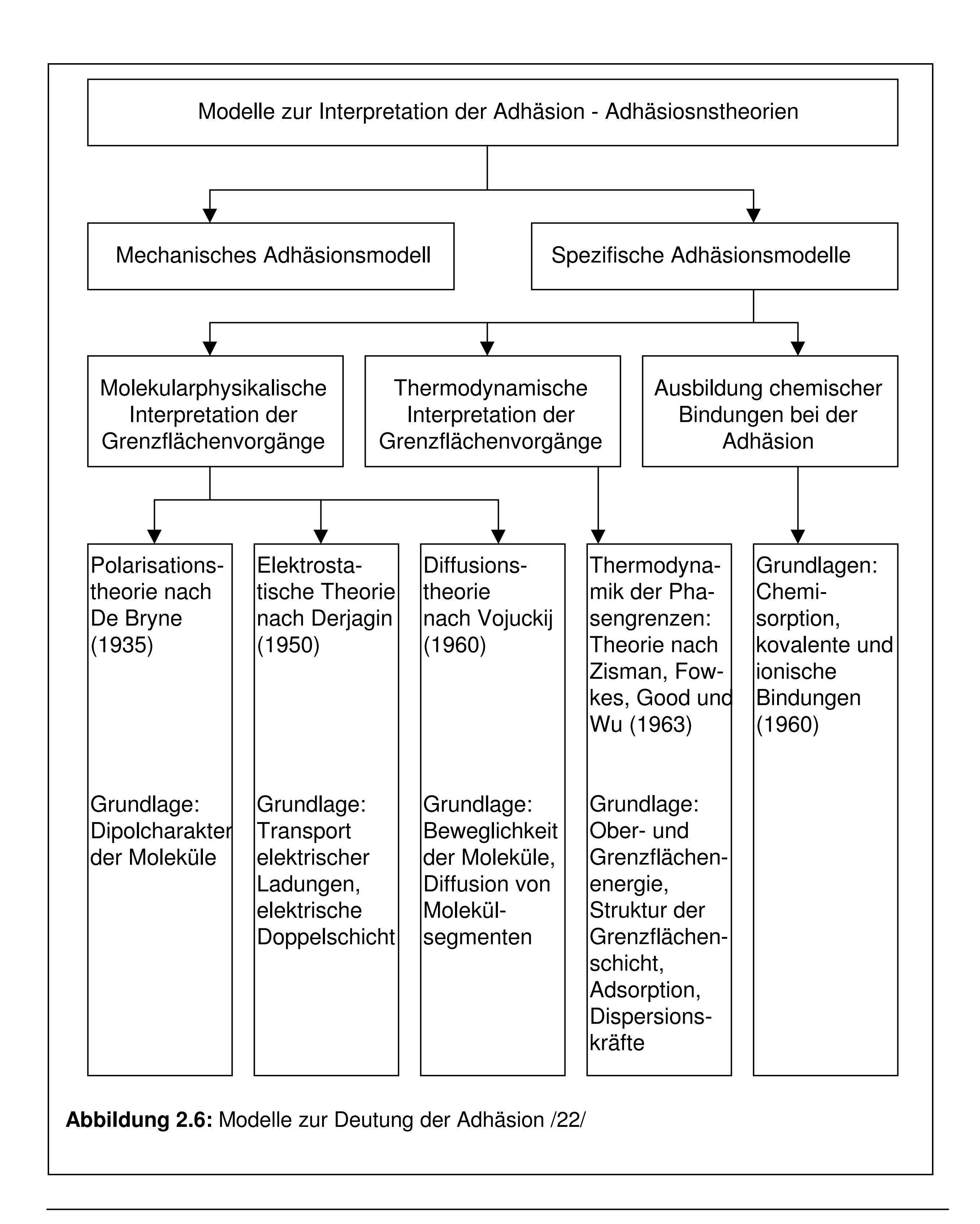


Abbildung 2.6: Modelle zur Deutung der Adhäsion /22/

2.2.1 Mechanisches Adhäsionsmodell

Der Grundgedanke beim mechanischen Adhäsionsmodell ist, dass formschlüssige Verbindungen zwischen dem ausgehärteten Klebstoff und dem Substrat entstehen (Druckknopfeffekt). Bei der Applikation dringt der noch flüssige Klebstoff in Poren und Hinterschneidungen an der Fügeteiloberfläche ein. Nach dem Aushärten ist dann eine mechanische Verankerung bzw. Verzahnung vorhanden. Grundvoraussetzung ist also, dass die Oberfläche nicht glatt ist und dass der flüssige Klebstoff gut in die Poren der Fügeteiloberfläche eindringt.

Es ist schwer abzuschätzen, welchen Anteil die *mechanische* Adhäsion an der Gesamtadhäsion hat /36/ (vgl. dazu auch Kap. 2.1.2). Bekannt ist nur, dass sich mit dem mechanischen oder chemischen Aufrauhen von Oberflächen höhere Verbundfestigkeiten erzielen lassen. Mit dem Abtragen der Oberfläche wird auch gleichzeitig eine Reinigung und „Aktivierung“ der Oberfläche erreicht. Sowohl die Vergrösserung der wirksamen Oberfläche als auch der Reinigungs- und Aktivierungseffekt und eventuelle Veränderungen des oberflächenenergetischen Zustands tragen zur Adhäsion bei. Die *mechansiche* Adhäsion darf daher niemals isoliert und unabhängig von chemischen und physikalischen Gegebenheiten in der Grenzschicht gesehen werden /37/.

2.2.2 Polarisationstheorie nach De Bruyne

De Bruyne /38-39/ versuchte eine Interpretation der Haftung über die molekularphysikalische Wechselwirkungen in der Grenzfläche Klebstoff / Substrat. Er führt die Adhäsion auf elektrische Kraftwirkungen zwischen den Fügepartnern zurück. Er postuliert, dass feste adhäsive Verbindungen nur möglich sind, wenn entsprechende Polaritäten bei Klebstoff und Fügeteiloberfläche vorhanden sind. Er fordert, dass beide Fügepartner eine gleiche Polarität besitzen sollten, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Die Voraussetzung für einen festen Verbund ist danach also das Vorhandensein von Dipolen /4, 33/. Diese können bei der Kontaktierung von Fügeteiloberfläche und Klebstoff weitere Dipole induzieren und können miteinander zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beitragen.

Gruppe:	**Strukturformel:**
Hydroxyl-	-OH
Carbonyl-	>C=O
Carboxyl-	-COOH
Ester-	-COOR
Amino -	$-NH_2$
Säureamid-	$-CONH_2$
Epoxi-	-HC - CH_2 (über O verbrückt)
Isocyanat-	-N=C=O
Nitril-	-CN

Abbildung 2.7: Polare funktionale Gruppen in Klebstoffen

Während des Benetzungsvorganges (Klebstoff-Applikation) sollten sich dann möglichst zahlreiche polare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des flüssigen Klebstoffs und den polaren Gruppen der aktivierten Fügeteil-

oberfläche ausbilden, bevor der Klebstoff ausgehärtet ist. In /40/ wurde experimentell nachgewiesen, dass polare Gruppen, wie z. B. *Hydroxyl*- (-OH) oder *Amino*-Gruppen (-NH_2) die Adhäsion von Polymeren an Metallen verbessern /41/. Weitere Arten polarer bzw. funktionaler Gruppen sind in **Abbildung 2.7** beispielhaft aufgeführt /4, 32/. Das *De Bruyne's* Modell kann jedoch die Adhäsion bei unpolaren Substraten nicht vorhersagen.

2.2.3 Diffusionstheorie nach Vojuzkij

Bei der Diffusionstheorie nach *Vojuzkij* /42/ wird die Adhäsion über die Mikro-Brown'sche Molekularbewegungen erklärt, und zwar tritt danach Adhäsion nur dann auf, wenn die Moleküle oder zumindest Segmente der Moleküle des Klebstoffs eine genügend hohe Energie besitzen, um in die jeweiligen Fügepartner einzudiffundieren /22, 33, 43/. Sowohl die Molekülgröße und -struktur als auch die Affinität der beiden Fügepartner zueinander haben dann einen großen Einfluss auf die sich entwickelnde Diffusionsgeschwindigkeit. Ist eine Kristallinität oder eine Vernetzung bei den Fügepartnern vorhanden, wird die Molekülbeweglichkeit vermindert. Diese Behinderung kann bei polymeren Werkstoffen nach der Diffusionstheorie in vielen Fällen durch eine Temperaturerhöhung oder in manchen Fällen durch den Einsatz lösungsmittelhaltiger Klebstoffe überwunden werden. Erhitzt man z. B. Polyethylen über eine bestimmte Temperatur (Klebrigkeitstemperatur) hinaus, so wird das bei Raumtemperatur nur abhäsive PE stark autohäsiv und lässt sich gut mit sich selbst verkleben (verschweißen) /43/.

Die Diffusionstheorie nach *Vojuzkij* erklärt auch die Adhäsion zwischen unpolaren Phasen und gerät dabei auch nicht in Widerspruch zum *De Bruyn'schen* Modell. Damit wird diese Polarisationstheorie mit erfasst /32/.

2.2.4 Elektrostatische Theorie nach Derjagin

Bei der elektrostatischen Theorie nach *Derjagin* /44/ wird angenommen, dass vor der Verklebung eine thermodynamische Potenzialdifferenz zwischen den in Kontakt zu bringenden Phasen vorhanden ist und dass nach dem Kontakt eine Ladungsträgerdiffusion stattfindet. Diese bewirkt die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht (EDS) in der Grenzfläche. Als Folge der unterschiedlichen Ladungen entsteht eine Anziehungskraft, die der Adhäsion entspricht /22, 32/. *Weller* /41/ schlussfolgert aus dieser Modellvorstelung, dass die EDS umso größer sein muss, je unähnlicher die Werkstoffe des Fügeteils und des Klebstoffs sind. Dies ist z. B. bei einem Metall-Polymer-Verbund der Fall. Bei ähnlichen Werkstoffen (Fügepartner und Klebstoff) sollte die erzielbare Haftung dann entsprechend gering sein /45/.

In /44/ werden Untersuchungsergebnisse mitgeteilt, bei denen nur dann elektrische Entladungen während der Zerstörung eines Verbundes beobachtet wurden, wenn eine Diffusion einzelner Moleküle oder von Molekülsegmenten zwischen den Fügepartnern ausgeschlossen war.

Der EDS widmet man bei bestimmten Verbundsystemen (z. B. Metall / Polymer) eine besondere Aufmerksamkeit. Quantitative Aussagen darüber, welchen Anteil die EDS an der Verbundfestigkeit haben kann, sind nach /46/ bisher jedoch nur bedingt möglich.

2.2.5 Thermodynamische Adhäsionstheorie

Die thermodynamische Adhäsionstheorie ist die am weitesten entwickelte Theorie zur Deutung der Adhäsion. Sie baut auf oberflächen- bzw. grenzflächenenergetischen Größen auf, die sich aus dem unterschiedlichen Potenzial zwischen den Molekülen und der Umgebung im Inneren einer Phase und den Molekülen an der Oberfläche (Phasengrenze) ergeben. Während die auf ein Molekül wirkenden Kräfte im Inneren einer Phase in allen Richtungen ausgeglichen sind und dort ein bestimmtes Energieniveau herrscht, wirken an der Phasenoberfläche die aus der eigenen Phase herrührenden Kräfte auf die Moleküle nur einseitig (vgl. **Abbildung 2.2**). Dies führt zu einer höheren potenziellen Energie dieser Moleküle. Die oberflächenparallel wirkenden Komponenten aller an einem Oberflächenmolekül angreifenden Kräfte sind für den Energiezustand an der Oberfläche und damit im Hinblick auf Verklebungen von Bedeutung. Die *Oberflächenenergie* ist daher als eine charakterische Größe anzusehen.

Die *spezifische freie Oberflächenenergie* kann aus der *Gibbs' schen* Fundamentalgleichung für Grenzflächenphasen abgeleitet werden /47/:

$$dg = -sdT + vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \tag{2.1}$$

Diese Gleichung gibt die funktionale Abhängigkeit der *Gibbs' schen* freien Enthalpie g von der Temperatur T, dem Druck p, der Stoffmenge n_i und der Oberfläche A an. Wird die partielle Ableitung der *Gibbs' schen* freien Enthalphie g nach der Oberfläche bei konstanten T, p, n_i gebildet, entsteht ein Ausdruck für die spezifische freie Oberflächenenergie γ:

$$\gamma = \left.\frac{\partial g}{\partial A}\right|_{T,p,n_i} \tag{2.2}$$

Wie bereits früher erwähnt wurde, haften zwei Phasen (z. B. Fügeteil / Klebstoff) nur dann aneinander, wenn die Atome bzw. Moleküle beider Phasen so nahe zueinander gebracht werden, dass zwischenmolekulare Kräfte wirksam werden können. Dies erfordert eine Benetzung der Fügeteiloberfläche durch den anfänglich noch flüssigen Klebstoff /43/.

Der Benetzungsvorgang ist also ein wichtiger Ausgangspunkt, an dem die thermodynamische Beschreibung der Adhäsion ansetzt.

Es wurden umfangreiche und grundlegende Untersuchungen von *W.A.Zisman* /48-50/, *F.M.Fowkes* /51-53/, *R.J.Good* /54-59/, *S.Wu* /60-63/, *D.H.Kaelble* /64-65/, *L.H.Sharpe u. H.Schonhorn* /66/ und anderen Autoren durchgeführt, mit dem Ziel, die systemspezifische Grenzflächenenergie von kontaktierenden Phasen so genau wie möglich zu bestimmen, um auf diesem Wege zu Aussagen über die Stärke der zu erwartenden Adhäsion zu kommen (vgl. Kapitel 2.2.5.3).

2.2.5.1 Oberflächen-/Grenzflächenenergie und Young-Dupré' sche Randwinkelgleichung

Um die an der Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einer Festkörperoberfläche ablaufenden Wechselwirkungen näher zu bestimmen, kann man z. B. einen Flüssigkeitstropfen auf dem Festkörper absetzen. Dann bildet sich an der gemeinsamen Grenzfläche zwischen der

flüssigen Phase und dem Festkörper und der umgebenden Gasphase (insbesondere Luft) in Abhängigkeit von der stattfindenden Benetzung ein charakteristischer Randwinkel Θ aus. Rein qualitativ kann dann die Grundaussage gemacht werden, dass sich eine gute Benetzung an einem kleinen Randwinkel zeigt und eine schlechte Benetzung zu einem großen Randwinkel führt.

Abbildung 2.8 zeigt schematisch die vektorielle Darstellung der Kräfte bzw. Energien an der Grenzfläche im 3-Phasen-Punkt mit dem Tropfen, der Festkörperoberfläche und der umgebenden Atmosphäre (liquid, solid, vapour). Der sich in der Grenzfläche einstellende Gleichgewichtszustand folgt dann aus der *Young' schen* Gleichung /67/.

$$\gamma_s - \pi_e = \gamma_{sv} = \gamma_l \cos\Theta + \gamma_{sl} \qquad \textbf{(2.3)}$$

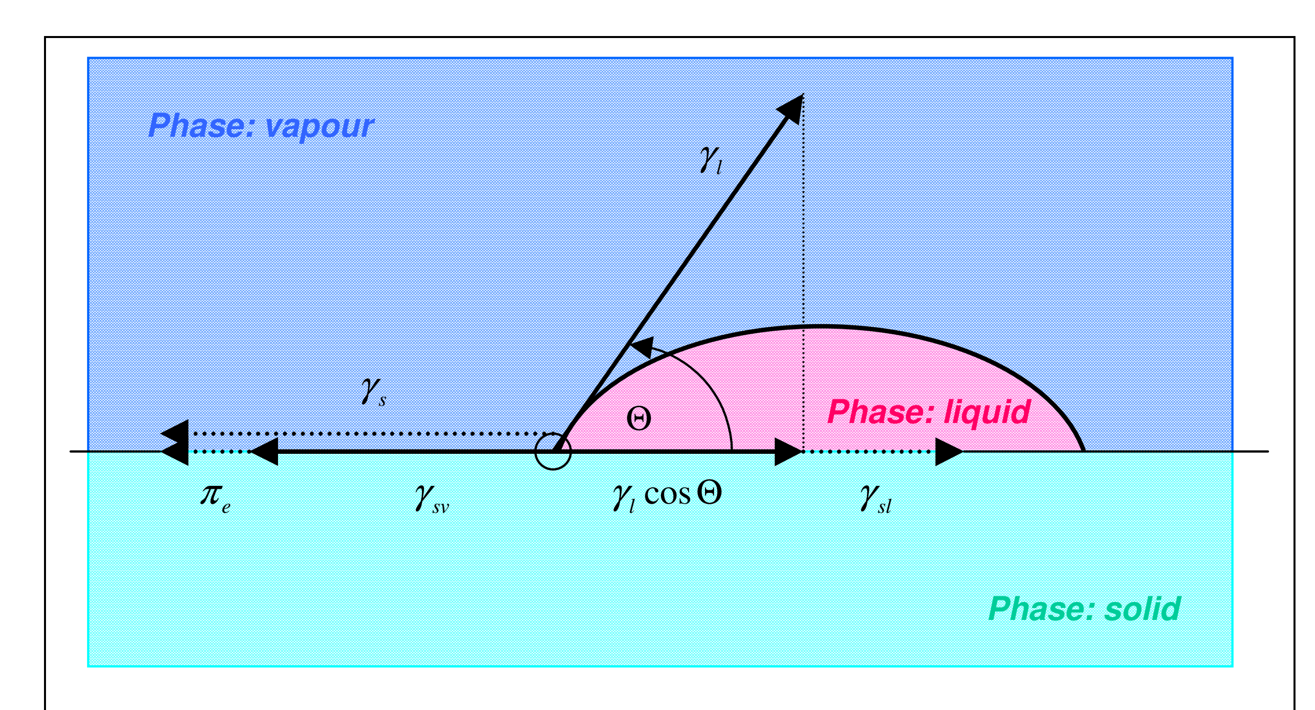


Abbildung 2.8: Randwinkel Θ am Punkt des Drei-Phasen-Gleichgewichts

Legende:

$\gamma_l = Oberflächenspannung\ der\ Flüssigphase\ (Klebstoff)$

$\gamma_s = Oberflächenenergie\ des\ Substrats\ (Fügeteil)$

$\gamma_{sl} = Grenzflächenenergie\ (zwischen\ Fügeteil\ und\ Klebstoff)$

$\gamma_{sv} = Grenzflächenenergie\ (zwischen\ Fügeteil\ und\ Umgebung)$

$\Theta = Randwinkel\ in\ Abhängigkeit\ von\ der\ stattfindenden\ Benetzung$

$\Pi_e = Spreitdruck$

Von besonderer Bedeutung ist hier der „Spreitdruck“ $\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$. Er ist ein Ausdruck für die Erniedrigung der "wahren" Oberflächenenergie γ_s des Festkörpers durch die aus der umge-

benden Gasphase an der Festkörperoberfläche adsorbierten Moleküle. Im Vakuum ist $\pi_e = 0$ und $\gamma_s = \gamma_{sv}$. Unter "realen" Bedingungen hängt der Spreitdruck vom vorliegenden Drei-Phasen-System ab und kann nur mit aufwendigeren Adsorptionsmessungen bestimmt werden.

Die Adsorption von Umgebungsmolekülen auf niederenergetischen Oberflächen, wie sie bei Polymeren meist vorhanden sind, ist allerdings gering /82/. Daher vernachlässigte *Kaelble* /64-65/ den Spreitdruck bei der Behandlung der Benetzung polymerer Oberflächen ($\pi_e \cong 0$). *Zisman* wies weiterhin durch vergleichende Messungen nach, dass die Vereinfachung der *Young' schen* Gleichung zulässig ist /49/. Gleichung 2.3 wird damit zu:

$$\gamma_l \cos\Theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Die Grenzflächenenergie γ_{sl} hängt von der Art und dem Umfang der Wechselwirkungen zwischen der Polymeroberfläche und der Benetzungsflüssigkeit ab.

In Fortführung der *Young' schen* Arbeiten leitete *Dupré* in /68/ folgenden Zusammenhang zwischen der Adhäsionsarbeit W_a und den Größen der *Young' schen* Gleichung her:

$$W_a = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l(1 + \cos\Theta) \qquad \textbf{(2.5)}$$

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos\Theta) \qquad \textbf{(2.6)}$$

Gleichung 2.6 wird als *Young-Dupré`sche* Randwinkelgleichung bezeichnet. Die Adhäsionsarbeit W_a setzt sich danach aus der Summe der einzelnen Oberflächenenergien γ_l und γ_s vermindert um die Grenzflächenenergie γ_{sl} zusammen. Sie ist diejenige Energie, die benötigt wird, um die in der Grenzfläche (fest-flüssig) in Wechselwirkung stehenden Phasen in Gegenwart der umgebenden Gasphase (Luft) zu trennen /47/.

2.2.5.2 Grenzflächenenergie und Wechselwirkungsparameter

Betrachtet man Gleichung 2.5, so wird die Adhäsionsarbeit bei Θ=180°, also bei „vollständiger" Unbenetzbarkeit der Festkörperoberfläche durch die flüssige Phase gleich Null. Gleichzeitig nimmt die Grenzflächenenergie entsprechend Gleichung 2.4 ein Maximum an:

$$\gamma_{sl_{Max}} = \gamma_s + \gamma_l \qquad \textbf{(2.7)}$$

Daraus folgt, dass zum Erzielen der stärksten Adhäsion die Grenzflächenenergie ihren kleinstmöglichen Wert ($\gamma_{sl} \leq 0$) annehmen muss.

Finden Wechselwirkungen zwischen den beiden in Kontakt tretenden Phasen statt, wird die Grenzflächenenergie γ_{sl} herabgesetzt. Solche Wechselwirkungen können chemischer und / oder physikalischer Natur sein, wobei als chemische Wechselwirkungen insbesondere die Hauptvalenzbindungen (z. B. als Folge von Löslichkeit, Diffusion, "echten" chem. Umsetzungen) und als physikalische Wechselwirkungen die Nebenvalenzbindungen (z. B. Dipol-Dipol-Kräfte, Induzierte Dipol-Kräfte, Wasserstoffbrücken, Dispersionskräfte) angesehen werden können.

Zur Charakterisierung möglicher Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Flüssigkeit führten *Girifalco und Good* in /54/ den *Wechselwirkungsparameter* Φ ein. Der Einfluss der Wechselwirkungen zweier Phasen auf die Energien der gemeinsamen Grenzfläche wird mit dem Wechselwirkungsparameter wie folgt beschrieben werden:

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\phi\sqrt{\gamma_l \gamma_s} \quad \textbf{(2.8)}$$

Für den Wechselwirkungsparameter Φ gibt es im Schrifttum verschiedene Ansätze. In /54/ wird sogar von der Möglichkeit des Vorliegens einer negativen Grenzflächenenergie ausgegangen, und zwar wenn beim in Kontaktbringen beider wechselwirkenden Phasen chemische Reaktionen auftreten, die zu einem größeren Energiegewinn führen, als die beiden Oberflächenenergien γ_l und γ_s in ihrer Summe. Dann kann der Wechselwirkungsparameter Φ Werte größer als 1 annehmen. Beruhen alle auftretenden Wechselwirkungen dagegen allein auf physikalischen Nebenvalenzkräften, so ist der Wechselwirkungsparameter $\Phi \leq 1$.

Wu gab zwei Ansätze zur Abschätzung des Wechselwirkungsparameters Φ auf der Grundlage der an der Grenzfläche (Polymeroberfläche / organische Flüssigkeit) additiv auftretenden polaren und dispersiven Wechselwirkungen an /61/. Bezüglich der Oberflächenenergie γ von Substrat und der Benetzungsflüssigkeit wird dabei davon ausgegangen, dass sich diese aus der Summe des dispersiven γ^d und polaren Anteils γ^p ergibt.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \textbf{(2.9)}$$

$$\Phi = \frac{\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}}{\sqrt{\gamma_l \gamma_s}} \quad \text{(Geometrisches Mittel)} \quad \textbf{(2.10)}$$

$$\Phi = \frac{2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d}}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \quad \textit{(Harmonisches Mittel)} \quad \textbf{(2.11)}$$

Wu /62/ wies weiterhin darauf hin, dass eine möglichst vollständige Benetzung (Spreiten) einer flüssigen Phase auf einem Festkörper durch eine gute Anpassung der Polarität und über die molekulare Geometrie der beiden beteiligten Phasen erreicht werden kann.

2.2.5.3 Bestimmung der Oberflächenenergie fester Körper

Während die Oberflächenspannung bei Flüssigkeiten mit verschiedenen Methoden direkt bestimmt werden kann (z. B. Du Noüy-Ring, Wilhelmy-Platte etc.) /69/, ist die Oberflächenenergie der Festkörper einer direkten Messung nicht zugänglich. Ihre experimentelle Bestimmung ist nur indirekt z. B. mit Hilfe von Randwinkelmessungen und auf der Grundlage der *Young-Dupré' schen* Gleichung (Gleichung 2.5) möglich.

Für die Randwinkelmessung werden unterschiedliche Benetzungsflüssigkeiten verwendet. In einer Vielzahl von Arbeiten /25, 35, 49, 51, 65, 70-74/ hat sich zu dem gezeigt, dass bei polymeren Oberflächen ein Ansatz für den Wechselwirkungsparameter Φ auf der Basis des geometrischen Mittels (Gleichung 2.10) aufgrund seiner größeren Redundanz am besten geeignet ist.

Unter den Voraussetzungen, dass

- das Versagen der Klebverbindung in einer der Grenzschichten erfolgt (Adhäsionsbruch),
- der Spreitdruck π_e vernachlässigt werden kann,
- der Randwinkel Θ im Drei-Phasen-System (fest-flüssig-Luft) exakt vorliegt und messbar größer als Null ist,
- die eingesetzten Benetzungsflüssigkeiten den zu charakterisierenden Festkörper nicht chemisch verändern, also kein Anquellen, Anlösen und / oder chemische Umsetzungen bewirken und
- alle nicht auf Polaritäten beruhende Einflussgrößen (wie Rauhigkeit, Morphologie der Oberflächenschicht, Inhomogenitäten in der Oberfläche etc) keine besondere Bedeutung haben,

kann erwartet werden, dass sich aufgrund der dispersiven und polaren Oberflächenenergieanteile bei polymeren Werkstoffen folgende Grenzflächenenergie aufbaut, wenn man die Wechselwirkungen (den Wechselwirkungsparameter Φ) auf der Basis des geometrischen Mittels bestimmt.

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} = \gamma_l + \gamma_s - W_a \qquad \textbf{(2.12)}$$

Entsprechend umgestellt gilt dann für die Adhäsionsarbeit:

$$W_a = \gamma_l (1 + \cos\Theta) = 2(\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}) \qquad \textbf{(2.13)}$$

Gleichung 2.13 stellt eine Verbindung zwischen der theoretisch bestimmten Wechselwirkung und dem messtechnisch zugänglichen Randwinkel Θ her. Sind γ_l, γ_l^d und γ_l^p aus vorherigen Messungen oder aus der Literatur bekannt und wurde der Randwinkel Θ im Experiment bestimmt, sind γ_s^d und γ_s^p abhängige Größen, also nicht mehr frei wählbar. Eindeutige Lösungen für γ_s^d und γ_s^p erhält man nun, wenn man auf der Basis von Gleichung 2.13 unter Verwendung von mindestens 2 verschiedenen Benetzungsflüssigkeiten ein Gleichungssystem aufbaut.

Bei einem gegebenen Festkörper ist die Grenzflächenenergie von den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen der Festkörperoberfläche und der jeweils gewählten Benetzungsflüssigkeit abhängig. Die Oberflächenenergie ist bei polymeren Oberflächen somit, wenn man von den zuvor genannter Ausführungen und Randbedingungen ausgeht, eine werkstoffspezifische Kenngröße.

Diese wird wie folgt praktisch bestimmt:

Man benetzt die Substratoberfläche mit zwei verschiedenen Benetzungsflüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungsanteilen und misst die dann auftretenden beiden unterschiedlichen Randwinkel Θ_1 und Θ_2. Gemäß den oben dargestellten Zusammenhängen werden dann die beiden Adhäsionsarbeiten W_{a1} und W_{a2} wie folgt bestimmt.

$$W_{a_1} = 2(\sqrt{\gamma_{l_1}{}^d \gamma_s{}^d} + \sqrt{\gamma_{l_1}{}^p \gamma_s{}^p}) \qquad \textbf{(2.14)}$$

$$W_{a_2} = 2(\sqrt{\gamma_{l_2}{}^d \gamma_s{}^d} + \sqrt{\gamma_{l_2}{}^p \gamma_s{}^p}) \qquad \textbf{(2.15)}$$

Bestimmt man den Wechselwirkungsparameters Φ nun auf der Basis des geometrischen Mittels /61/, lassen sich zusammen mit den experimentell bestimmten Randwinkeln Θ_1 und Θ_2 der polare und der dispersive Anteil der Oberflächenenergie $\gamma_s{}^p$ und $\gamma_s{}^d$ der Polymeroberfläche bestimmen. Für $\gamma_s{}^p$ und $\gamma_s{}^d$ gelten nach *Kaelble* /64-65/ in allgemeiner Schreibweise folgende Bestimmungsgleichungen:

$$\gamma_s{}^p = \frac{1}{D_{ij}{}^2} \begin{vmatrix} \sqrt{\gamma_{l_i}{}^d} & \frac{W_{a_i}}{2} \\ \sqrt{\gamma_{l_j}{}^d} & \frac{W_{a_j}}{2} \end{vmatrix}^2 \quad \textbf{(2.16)} \text{ und } \quad \gamma_s{}^d = \frac{1}{D_{ij}{}^2} \begin{vmatrix} \frac{W_{a_i}}{2} & \sqrt{\gamma_{l_i}{}^p} \\ \frac{W_{a_j}}{2} & \sqrt{\gamma_{l_j}{}^p} \end{vmatrix}^2 \quad \textbf{(2.17)}$$

mit: $$D_{ij} = \begin{vmatrix} \sqrt{\gamma_{l_i}{}^d} & \sqrt{\gamma_{l_i}{}^p} \\ \sqrt{\gamma_{l_j}{}^d} & \sqrt{\gamma_{l_j}{}^p} \end{vmatrix} \qquad \textbf{(2.18)}$$

Bei einem paarweisen Vergleich der gemessenen Randwinkel und unter Verwendung von n Benetzungsflüssigkeiten erhält man mit diesem Gleichungssystem maximal m = n(n-1)/2 Werte für den dispersiven und den polaren Oberflächenenergieanteil des untersuchten Substrats. Für die gesamte Oberflächenenergie gilt dann entsprechend nach Gleichung 2.9:

$$\gamma_s = \gamma_s{}^d + \gamma_s{}^p \qquad \textbf{(2.19)}$$

Hat man sich entschlossen, nach der beschriebenen Weise vorzugehen, erhält man im allgemeinen umso genauere Ergebnisse, je stärker sich die Polarität der verwendeten Benetzungsflüssigkeiten voneinander unterscheidet. *Kaelble* gibt in /65/ an, dass eine Kombination von Benetzungsflüssigkeiten dann zu positiven Ergebnissen führt, wenn die Funktionaldeterminante D (Gleichung 2.18) einen Wert von größer 10 liefert.

Eine auf diese Weise durchgeführte Auswahl der Benetzungsflüssigkeits-Paarungen erscheint erheblich vertrauenswürdiger, als die Regressionsanalyse nach *Fowkes* /52/. Auch *Kamusewitz* kommt in /75/ bei den von ihm durchgeführten "Simultanuntersuchungen" mit mehreren Benetzungsflüssigkeiten zu diesem Ergebnis.

2.2.5.4 Kritische Bemerkungen zur thermodynamischen Adhäsionstheorie

Die in Kapitel 2.2.5.3 erläuterte Bestimmung der Oberflächenenergie γ_s zur Charakterisierung polymerer Oberflächen ist als ein geeignetes Mittel anzusehen, solange die angegebenen Voraussetzungen eingehalten werden.

Eine Berechnung der "wahren" Adhäsionsarbeit (Haftung) mit Hilfe der thermodynamischen Adhäsionstheorie ist jedoch im Hinblick auf das Kleben polymerer Werkstoffe nicht möglich, weil z. B. nicht ausgeschlossen werden kann, dass beim Klebvorgang chemische Reaktionen (vgl. Gleichung 2.2: n_i=const) zwischen der Fügeteiloberfläche und dem flüssigen Klebstoff erfolgen. Zur Absicherung sollten daher experimentelle Haftfestigkeitsbestimmungen vorgenommen werden.

Eine wichtige Frage ist weiterhin, ob wie weiter oben angenommen, der Spreitdruck π_e im Zusammenhang mit der Bestimmung der "wahren" Oberflächenenergie γ_s bei aktivierten Polymeroberflächen vernachlässigt werden kann. *Gleich* und *Hansmann* nahmen in /102/ auf der Grundlage der Arbeiten von *J.Schultz et al.* /76-77/ Abschätzungen von π_e vor. Es wurde angenommen, dass der Spreitdruck, z. B. durch Wasserkondensat aus der Luftfeuchtigkeit heraus prinzipiell die Oberfächenenergie des Substrats beeinflusst. Es wurden Randwinkelmessungen im 3-Phasengebiet „fest-flüssig-flüssig“ durchgeführt. Da sich die Differenz zwischen den Oberflächenenergieanteilen ohne / mit Vernachlässigung des Spreitdrucks π_e jedoch nur als eine Verschiebung in den absoluten Zahlenwerten herausstellte, wird darauf im Zusammenhang mit den zu Vergleichszwecken zwischen unterschiedlich vorbehandelten Kunststoffoberflächen herangezogenen Oberflächenenergieanteilen im Verlauf der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen, zumal alle durchgeführten Randwinkelmessungen im 3-Phasengebiet „fest-flüssig-Luft“ bei weitgehend vergleichbaren klimatischen Randbedingungen (Temperatur, rel. Luftfeuchtigkeit) durchgeführt wurden.

Eine Quelle für Unsicherheiten im Hinblick auf die messtechnische Bestimmung der "wahren" Oberflächenenergie γ_s sind weiterhin Beschränkungen in der Genauigkeit der Messung des Gleichgewichtsrandwinkels Θ_e. So treten z. B. Randwinkelmesshysteresen zwischen dem *advancing-Winkel* Θ_a und dem *receding-Winkel* Θ_r auf. Als mögliche Ursache für das Auftreten solcher Hysteresen werden in /75, 78-79/ die Rauhigkeit und die Inhomogenitäten der Festkörperoberfläche angesehen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Randwinkel Θ am auf der Festkörperoberfläche abgelegten liegenden Tropfen im 3-Phasen-Gleichgewichts-Punkt bestimmt. Auswirkungen auf bei einer solchen Vorgehensweise möglicherweise auftretende Fehler wurden sowohl durch die Wiederholung der Randwinkelmessungen mit jeder einzelnen Benetzungsflüssigkeit und eine anschließende Mittelwertbildung als auch durch weitere Paralleluntersuchungen mit mehr als zwei Benetzungsflüssigkeiten gering gehalten. Nach Meinung des Autors ist eine solche Vorgehensweise insbesondere auch deshalb zu vertreten, weil nicht der absolute Betrag der ermittelten Oberflächenenergie benutzt wird, sondern lediglich Vergleiche der Energiebeträge bei

unterschiedlich stark aktivierten Polymeroberflächen durchzuführen waren, wobei jeweils weitestgehend die gleiche Messtechnik und –weise angewendet wurden.

Am Ende sei noch besonders darauf verwiesen, dass trotz der relativ guten mathematischen Beschreibung der thermodynamischen Vorgänge an kontaktierenden Phasengrenzen dennoch Einschränkungen im Hinblick auf quantitative Beurteilungen der Adhäsion erwartet werden sollten. So gilt die Young´ sche Gleichung z. B. nur für ideal glatte, homogene, isotrope Oberflächen. Solche liegen jedoch in der Praxis nicht vor. Eine vorhandene Rauhigkeit, Heterogenität und absorbierte Fremdstoffe können hier zu nicht vernachlässigbaren Fehlern führen. Ebenso lässt sich der sich mikroskopisch ausbildende Randwinkel dann nicht mehr so einfach bestimmen. Diesen Einschränkungen wurde z. B. dadurch in der vorliegenden Arbeit Rechnung getragen, dass stets Vergleichswerte unter jeweils gleichen Experimentalbedingungen erarbeitet wurden.

Alle von den o.a. Autoren entwickelten Gleichungen enthalten eine Reihe vereinfachender Annahmen und Näherungen, z. B. weil nicht alle Molekülparameter bekannt sind und das vorausgesetzte thermodynamische Gleichgewicht in der Praxis selten erreicht wird. Dadurch kann es zu Unterschieden zwischen den Berechnungsergebnissen und den experimentellen Werten kommen.

In der Praxis gibt es eine besondere Regel: Danach wird davon ausgegangen, dass eine Substanz (z. B. Klebstoff) eine Festkörperoberfläche nur dann gut benetzt, wenn die Oberflächenspannung der Substanz kleiner oder höchsten gleich der Oberflächenenergie des Festkörpers ist.

2.2.6 Chemisches Adhäsionsmodell

Im Zusammenhang mit dem chemischen Adhäsionsmodell wird davon ausgegangen, dass sich beim Verkleben zwischen den Fügepartnern im mikroskopischen Bereich an den Grenzflächen neben physikalischen zwischenmolekularen Kräften auch "echte" chemische, d. h. kovalente Bindungen ausbilden. Während *Brockmann* in /80/ chemische Bindungen bei Metallklebungen tatsächlich nachweisen konnte, gelang dieser Nachweis bei Polymer-/Polymer-Verbunden jedoch bisher noch nicht /22, 41/.

Habenicht schloss in /4/ die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Klebstoff und Fügeteil bei Polymer-/ Polymer-Verklebungen im Sinne messbarer Stoffumsetzungen sogar aus. Außerdem müssten die Festigkeitswerte, wenn man sie auf der Basis der chemischen Bindungskräfte (Hauptvalenzbindungen) berechnet, erheblich höher sein, als sie in Experimenten üblicherweise gefunden wurden /27/. Daraus folgt, dass obwohl das Vorhandensein echter chemischer Verbindungen nicht auszuschließen ist, sie im Hinblick auf die Deutung der Adhäsion zwischen Polymeren nur eine untergeordnete Rolle spielen.

In jüngerer Zeit wurde von *Bischof* in /27, 32, 81/ als eine interessante Ergänzung bzw. Erweiterung des chemischen Adhäsionsmodells, das sog. Microelektrolyt-Modell vorgestellt. Es baut auf dem elektrochemischen Potenzial der Metalle (Stellung in der Spannungsreihe) auf und untersucht die an der Phasengrenze zwischen negativ oder positiv geladenen Ionen stattfin-

denden Wechselwirkungen. Ob allerdings eine ähnliche Betrachtungsweise auch bei Polymer/Polymer-Verbunden möglich und sinnvoll ist, ist jedoch noch nicht untersucht worden.

2.2.7 Zusammenfassung

Die Darstellung und Diskussion der hier kurz skizzierten Adhäsionsmodelle zeigt, dass im Hinblick auf die Adhäsion eine Vielfalt sich zum Teil überlappender mechanischer, physikalischer und chemischer Einflussfaktoren und deren Wirkungen zu beachten sind. Bisher gibt es noch kein Modell, welches die Adhäsion umfassend zu erklären vermag. Jedes Modell beschreibt nur einen Teil des komplexen Phänomens. Außerdem hängt die Adhäsion vom jeweiligen Stoffsystem ab. Dank der neueren hochauflösenden spektroskopischen Methoden wie ESCA, SIMS und AES wächst die Aufklärung über die Elementarprozesse weiter an. Die Einzelergebnisse lassen sich jedoch noch nicht zu einem einzigen Modell zusammenführen. Hier besteht also noch Forschungsbedarf.

2.3 Klebgerechte Oberflächenvorbehandlung

2.3.1 Einige grundlegende Aussagen / Festellungen

Die Oberfläche zahlreicher technischer Polymerwerkstoffe bietet wie bereits vielfach dargestellt im unbehandelten Zustand einen außerordentlich schlechten Haftgrund für eine Verklebung. Als Ursachen kommen hierfür in Frage /82/:

- Verunreinigungen der Oberfläche, hervorgerufen durch:
  - eine elektrostatische Anziehung von Staubpartikeln und Schmutz aus der Umgebung,
  - Oberflächenfilme als Folge von außen angewendeter Trenn- und Betriebsmittel und
  - das Ausschwitzen interner Verarbeitungshilfsmittel,
- den ungleichmäßigen Zustand der physikalischen Oberfläche infolge örtlich unterschiedlicher Morphologien, Kristallisation, molekularer Orientierungen und Spannungen, sowie das Vorhandensein sogenannter *„Bindenähte“,*
- unpolare Oberflächen aufgrund der molekularen Struktur der Makroketten, die nur eine niedrige Oberflächenenergie bewirken.

Aus diesen Gründen können nur wenige Kunststoffe ohne eine Oberflächenvorbehandlung verklebt werden. Neben der einfachen Reinigung kommt insbesondere eine gezielte Aktivierung der Fügeteiloberflächen in Betracht, um eine hinreichende Adhäsion zu erreichen.

Die **Abbildungen 2.9** und **2.10** geben einen Überblick über gebräuchliche Oberflächenvorbehandlungsverfahren und ihre Wirkungen /29, 32, 83/. In /12/ wurde weiterhin eine umfangreiche kritische Analyse der einzelnen Verfahren vorgenommen.

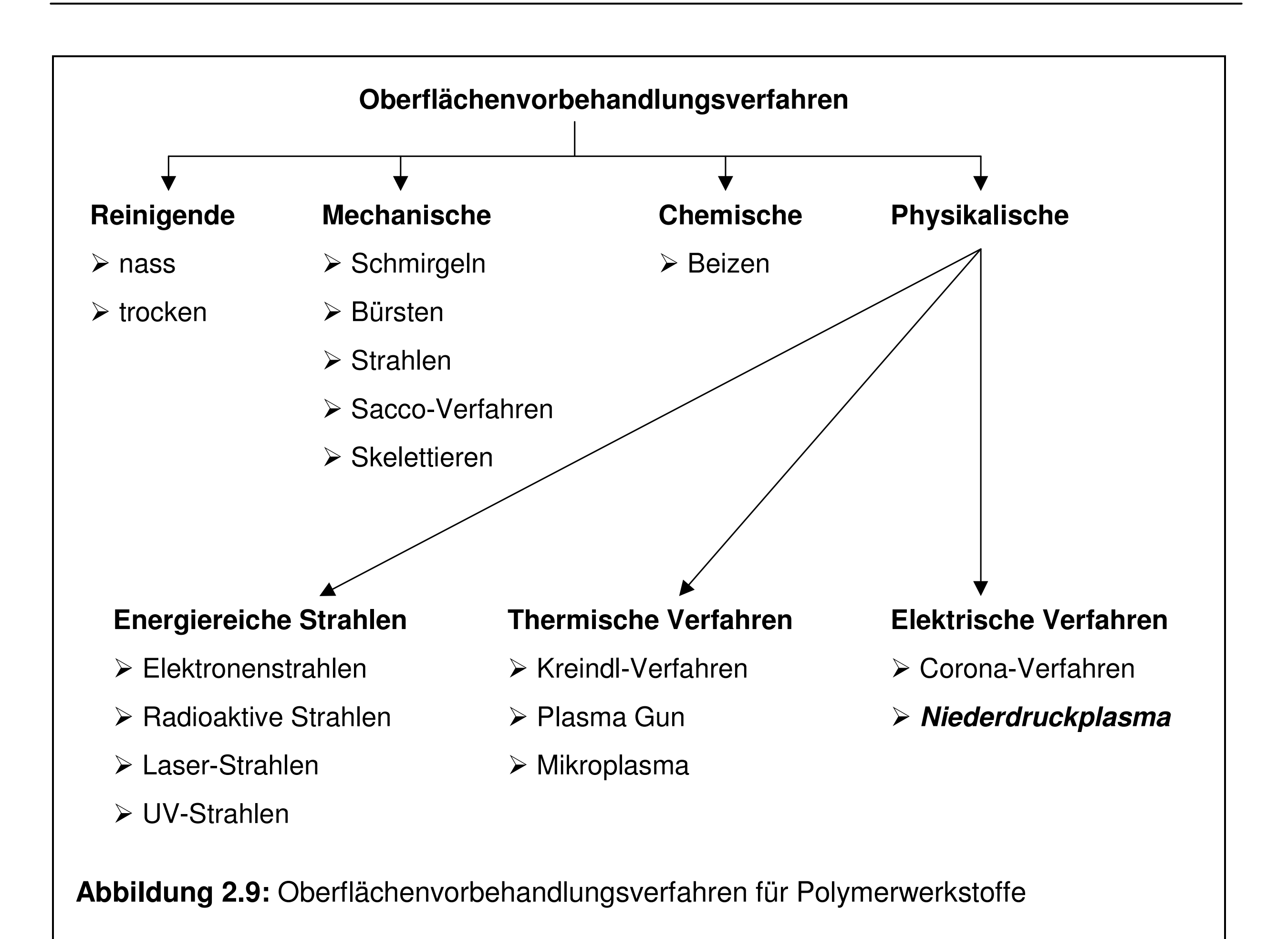


Abbildung 2.9: Oberflächenvorbehandlungsverfahren für Polymerwerkstoffe

Oberflächenvorbehandlungsverfahren und Wirkungen		
Verfahren	**Art der Behandlung**	**Wirkungen**
Reinigen, Entfetten	Waschen mit Wasser bzw. Lösungsmitteln	keine entscheidende Strukturveränderung der Oberfläche
mechanische Vorbehandlung	Schleifen, Schmirgeln, Sandstrahlen, Sacco-Verfahren	geometrische Veränderung der Oberfläche (Rauhigkeit), Entfernung von Kontaminationsschichten, Aktivierung (Tribochemie) der Oberfläche
chemische Vorbehandlung	Ätzen, Beizen mit sauren oder alkalischen Stoffen, auch Gasen, thermisch durch Beflammung	Veränderung der chemischen Struktur der Oberfläche (Oxidation, Phosphatierung, Anreicherung fremder Elemente an der Oberfläche
physikalische, vorzugsweise elektrische und Strahlenvorbehandlung	Corona, ND-Plasma, UV-, Elektronen-, Laser- und radioaktive Strahlen	Veränderung des chemischen und physikalischen Oberflächenzustandes
gemischte physikaliche und chemische Vorbehandlung	Corona, Ozonisieren, Primern, Benzophenen/ UV-Strahlen	Veränderung des chemischen und physikalischen Oberflächenzustandes
Beschichten	Haftvermittler, metallische Beschichtungen (z.B. Verzinkung)	Veränderung des chemischen und physikalischen Oberflächenzustandes

Abbildung 2.10: Oberflächenvorbehandlungsverfahren und ihre Wirkungen /32/

Ziele einer Klebvorbehandlung polymerer Werkstoffe sind nach /8, 32, 84-85/:

- die Reinigung der Fügeteiloberfläche, d. h. die Entfernung von anorganischen und organischen Schmutzpartikeln wie Staub, Öl, Fett, Trenn- und Bearbeitungsmitteln, von haftungsmindernden Stabilisatoren und der vorhandenen Absorbatschicht. Dabei soll jedoch der chemische und physikalische Zustand der Oberfläche in der Regel nicht verändert werden,
- die Entfernung niedermolekularer Oberflächenschichten (weak-boundary-layers),
- evtl. eine Verbesserung des Oberflächenzustandes durch eine mechanische Oberflächenveränderung,
- eine Homogenisierung der Oberfläche, um die Anzahl von kritischen Fehl-/Schwachstellen an der Fügeteiloberfläche vor der Verklebung zu minimieren,
- die Bildung von Radikalen und damit eine signifikante Erhöhung der Benetzbarkeit. Hierdurch wird eine Annäherung der flüssigen Klebstoffmoleküle und der Fügeteiloberflächenmoleküle bis in den zwischenmolekularen Bereich hinein erreicht,
- die gezielte Aktivierung der Fügeteiloberfläche durch die Einleitung chemischer und / oder physikalischer Umsetzungen in der Oberfläche. Damit soll zum einen die Umwandlung unpolarer Oberflächenanteile in polare (Polarisierung der Oberfläche) erreicht werden und zum anderen sollen sich durch die Erzeugung polarer Gruppen, z. B. durch Oxidation der Oberfläche funktionale Gruppen bilden (>C=O, -COOH, ...).

2.3.2 Klebflächen-Vorbehandlungsverfahren und ihre Wirkungen

Aufgrund des vermehrten Einsatzes und der gestiegenen Qualitätsansprüche von Polyolefinen, insbesondere von Polypropylen (PP) bei konstruktiven Bauteilen, Halbzeugen und Formkörpern, werden ständig höhere Anforderungen an die Handhabbarkeit, Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit der Vorbehandlungsverfahren gestellt. Dies hat zu bedeutenden Weiter- und Neuentwicklungen geführt. Dem Anwender stehen heute eine Vielzahl von Verfahren einschließlich deren Modifikationen zur Verfügung und es gibt detaillierte Informationen hierzu im Schrifttum /12-14, 16-17, 29, 32, 41, 83, 86-88/. In der vorliegenden Arbeit sollen daher nur wichtigste Hinweise gegeben werden.

Bei den Vorbehandlungsmethoden geht es um eine mehr oder weniger starke Veränderung des Oberflächenzustandes /32/ (vgl. **Abbildung 2.10**).

Am Anfang steht im allgemeinen eine einfache Reinigung, d. h. die Entfernung von Schmutz, Verarbeitungshilfsmitteln und anderen adsorbierten Stoffen mit wässrigen oder lösungsmittelhaltigen Hilfsmitteln. Grundsätzlich soll dabei jedoch der chemische und physikalische Zustand der Oberfläche erhalten bleiben.

2.3.2.1 Mechanische Vorbehandlung

Nach dem Reinigen wird sehr oft eine mechanische Vorbehandlung mittels Schleifens, Schmirgelns, Sandstrahlens u. a. vorgenommen. Dabei wird nicht nur die Feingeometrie der Ober-

fläche, also ihre Rauhigkeit verändert und damit auch die Größe der für die Klebung zur Verfügung stehenden wirksamen Oberfläche, sondern es werden gleichzeitig auch Verunreinigungen, lose anhaftende Reaktionsprodukte, benutzte Polier- oder Gleitmittel, Stabilisatoren und Absorptionsschichten, die antiadhäsiv bis hinab zu obersten Molekühllagen wirken können, entfernt. Dabei kann kurzzeitig sogar eine sog. mechanische Aktivierung der Oberfläche erfolgen, die bei Polypropylen oder anderen Werkstoffen eine Folge von Brüchen der Makromolekülketten unter Radikalbildung ist, oder, bei Anwesenheit von Luft und Sauerstoff wird eine Oxidation bewirkt, verbunden mit der Ausbildung polarer Gruppierungen. Bei den Polyolefinen zeigt die Erfahrung, dass eine mechanische Vorbehandlung primär die mechanische Verankerung des Klebstoffes verbessert.

2.3.2.2 Chemische Vorbehandlungsverfahren

Es gibt im Schrifttum zahlreiche Hinweise auf sogenannte nasschemische Vorbehandlungsverfahren für Polypropylen /3-4, 89-91/. Als „Beizlösung" dominiert hier Chromschwefelsäure. Zur Erzielung guter Adhäsionseigenschaften sind Behandlungszeiten von 1 - 2 Minuten ausreichend. Eine erhöhte Badtemperatur beschleunigt den Prozess. Als Folge der Chromschwefelsäurebehandlung entsteht eine neue strukturelle Grenzschichtphase (Oberflächenschicht). Die Struktur dieser Phase unterscheidet sich von derjenigen der Volumenphase. Im Vordergrund steht die oxidative Veränderung der Polypropylenoberfläche. Die amorphen Bereiche des Polymerwerkstoffes werden bevorzugt angegriffen, da sie für das Oxidationsmittel leichter zugänglich sind. Eine behandelte Oberfläche weist neben einer neuen morphologischen Struktur insbesondere eine deutlich höhere Polarität auf, was auf die Ausbildung funktioneller Gruppen (z. B. Carbonyl-, Carboxyl-, Keto- oder Epoxygruppen u.a.) zurückzuführen ist. Ein besonderer Vorteil der nasschemischen Vorbehandlung ist die Möglichkeit, Bauteile beliebiger Gestalt behandeln zu können. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens, der gerade heute an Bedeutung gewinnt, ist, dass aus Umweltschutzgründen hohe Anforderungen an die Entsorgung der eingesetzten Flüssigkeiten und Chemikalien gestellt werden. Damit wird eine „Nassreinigung" immer kostenintensiver. Es gibt inzwischen jedoch bereits auch umweltfreundlichere Alternativen zur Nassreinigung, auf die später noch ausführlicher eingegangen wird (vgl. Kapitel 3.4).

2.3.2.3 Physikalische Vorbehandlungsverfahren

Aufgrund der hohen erzielbaren Leistungsfähigkeit und der Umweltfreundlichkeit gewinnen auf physikalischen Prozessen beruhende Vorbehandlungsverfahren für Kunststoffoberflächen immer mehr an Bedeutung.

Eine relativ einfache und in der Praxis häufig angewendete Methode stellt das *Beflammen* (Kreindl-Verfahren) dar. Dabei überstreicht die Flamme eines Brenners, der in optimiertem Abstand über die Oberfläche geführt wird, die Fügeteiloberfläche. Als Brenngase werden u.a. Propan, Stadtgas und in Sonderfällen auch Acetylen und häufig zur Erhöhung der oxidierenden Wirkung eine Mischung mit Luft oder Sauerstoff eingesetzt. Mit derartigen Gasgemischen kann die Flammentemperatur gesteuert und damit auch die Prozessdauer, die z. B. weit unterhalb derjenigen mit Chromschwefelsäure liegt, optimiert werden. Die Gasflamme bewirkt eine molekulare und morphologische Veränderung der Oberflächenschicht. In der Regel bilden sich wie-

der funktionelle Gruppen (s.o.), die zu einer Verbesserung der Adhäsion führen. Bei Polypropylen und Polybutylenterephthalat (PBT) erreicht man die besten Ergebnisse mit oxidierend wirkenden Flammen /3-4, 14, 90, 92-93/. Das Beflammen wird gegenwärtig hauptsächlich vor dem Bedrucken und Lackieren dickwandiger Teile aus Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) durchgeführt. Trotz der noch bestehenden Unsicherheiten in der Prozessführung breitet sich das Beflammen aufgrund der geringen Prozessdauer, der kontinuierlichen Arbeitsweise und der guten Umweltverträglichkeit und Arbeitshygiene sowie der niedrigen Investitions- und Betriebskosten im industriellen Einsatz immer weiter aus. Nachteilig ist, dass die Prozessparameter bei jedem neuen Stoffsystem auch unter Beachtung der Wirtschaftlichkeit erneut optimiert werden müssen.

Andere auch industriell angewandte (physikalische) Verfahren beruhen auf der Ausnutzung elektrischer Felder, u. a. in Verbindung mit einer elektrischen Gasentladung. Die zwei wichtigsten Verfahren sind das Corona-Verfahren und die Niederdruck-Plasmatechnologie. Das *Corona*-Verfahren arbeitet in der Regel mit Luft und bei Atmosphärendruck /13, 16, 86/. Sein Einsatz wurde erstmals von *Bloyer* /94/ erwähnt. Es wird hauptsächlich zur Vorbehandlung von PE- bzw. PP-Folien eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird die Polymeroberfläche einem elektrischen Hochspannungsfeld ausgesetzt. Zwischen zwei Elektroden herrscht eine Wechselspannung von etwa 10-20 kV und die Frequenz liegt zwischen 20 und 40 kHz. Im Betrieb tritt die Hochspannungsentladung leuchtend in Erscheinung. Die im elektrischen Feld befindlichen Elektronen erfahren dabei eine so hohe Beschleunigung, dass die Sauerstoff- bzw. Stickstoffmoleküle aus der Luft beim Zusammenstoß ionisiert werden. Bei den anschließenden Reaktionen der ionisierten Moleküle kommt es zur Bildung von Ozon bzw. Stickoxiden. Die bei der Ionisierung frei gewordenen Elektronen und die neu gebildeten Moleküle treffen auf die Polymeroberfläche. Dabei liegt die Energie beim Auftreffen oberhalb der Bindungsenergie von C-C- oder C-H-Bindungen. Es wurden u.a. folgende Reaktionen beobachtet: Degradationsreaktionen an Makromolekülen, Vernetzungsreaktionen, Bildung sog. „freier Makroradikale“ und auch Elektretbildung.

Mit der Entwicklung unterschiedlicher Elektrodenformen hat sich der Anwendungsbereich des Verfahrens vom klassischen Behandlungsverfahren für ebene Flächen inzwischen zur Vorbehandlungsmethode für Kunststoffbauteile entwickelt. Ein wichtiger Verfahrensparameter ist dabei der Luftspalt zwischen der Hochspannungselektrode und der Polymeroberfläche. Um eine gute Adhäsion zu erreichen, sollte er möglichst klein (0,8 –1,35 mm) sein /16, 95-96/. Generell hat sich das Corona-Verfahren besonders auch wegen der realisierbaren hohen Behandlungsgeschwindigkeiten, der reproduzierbaren Einstellbarkeit der Behandlungsparameter und der universellen Einsatzmöglichkeiten auch bei anderen Kunststoffen, Papier, Alu-Folie als für den kontinuierlichen industriellen Einsatz interessant erwiesen. Das Verfahren ist zudem umweltfreundlich, wenn das beim Prozess entstehende Ozon abgesaugt und neutralisiert wird.

Zunehmend an Bedeutung gewinnt die *Niederdruck-Plasmatechnologie*. Sie repräsentiert ein modernes, umweltfreundliches und hochwirksames Vorbehandlungsverfahren, mit dem zahlreiche der in Kapitel 2.3.1 genannten Ziele, und insbesondere dasjenige, polymere Oberflächen in einem Vorbehandlungsgang gezielt zu modifizieren, verwirklicht werden können /18, 71, 82, 97-109/. Nach der Findung der optimalen Prozessparameter lassen sich diese immer wieder

reproduzierbar einstellen. Im Hinblick auf die Erzielung guter Ergebnisse mit Polymer-Klebverbindungen bietet die Niederdruck-Plasmatechnologie positive Voraussetzungen. Daher wurde sie in dieser Arbeit systematisch eingesetzt. Die Niederdruck-Plasmatechnologie wird in Kapitel 3.4 im einzelnen behandelt.

2.4 Verbundfestigkeit beim Kleben

Die Verbundfestigkeit ist ein mechanischer Kennwert zur Beschreibung der Güte einer Verklebung. In den vorhergegangenen Abschnitten wurden die Hauptfaktoren, die die Verbundfestigkeit beeinflussen, vorgestellt. Hier sind sie noch einmal zusammenfassend gezeigt. **Abbildung 2.11** weist auf die komplexe Vernetzung der Einflussfaktoren hin.

Das primäre Ziel bei einer Verklebung ist, eine optimale Adhäsion und Verbundfestigkeit zu erreichen /12/. Eine Methode, die Phasengrenze (fest / fest) im Hinblick auf die Wirkung der Adhäsion quantitativ zu beurteilen, gibt es zurzeit noch nicht /22/. Dazu müssen die Vorgänge, die die Adhäsion in der Grenzschicht (Substrat / Klebstoff) bestimmen, erst noch bekannt sein (vgl. Kapitel 2.1.1 und 2.1.2).

Bisher sagten theoretische Analysen in Bezug auf die Haftung zwischen zwei kondensierten Phasen im Vergleich zum experimentellen Verhalten stets viel zu hohe Festigkeitswerte voraus. Damit sind diese Prognosen für den Konstrukteur noch nicht relevant /110/.

Damit treten mechanische Prüfverfahren, wie z. B. Scherversuche oder Schälversuche in der Praxis in den Vordergrund /4/. Die ermittelten Festigkeitswerte (Verbundfestigkeiten) spiegeln hier das gesamte Eigenschaftsbild des durch Kleben hergestellten Verbundes einschließlich der Adhäsions-, Kohäsions- und Mischbrüche am Ende wieder. Die Untersuchungsergebnisse geben die geforderten Aufschlüsse über die Adhäsionseigenschaften der am Verbund beteiligten Partner /12, 32, 59/. Generell gilt jedoch, dass nur bei reinen Adhäsionsbrüchen die mechanisch ermittelten Kennwerte die Haftung zwischen beiden Fügepartnern wiedergeben /32/.

Experimentell gemessene Verbundfestigkeiten hängen im Wesentlichen von folgenden Faktoren ab /22/:

- von der Art des Polymerwerkstoffs des Fügepartners (vorliegende Vorschädigungen, wie Poren, Lunker, Risse, ...),
- vom Klebstoff selbst (Ansatz, Applikation, Aushärtung),
- von der „richtigen“ Vorbehandlung der Fügepartner,
- von der eingesetzten Klebtechnik (z. B. Schichtdicke),
- von Umgebungseinflüssen während der Herstellung der Klebung,
- von den Auslagerungs- / Einsatzbedingungen des Klebverbundes,
- von den geometrischen Verhältnissen beim Prüfkörper und
- von der angewandten Prüftechnik.

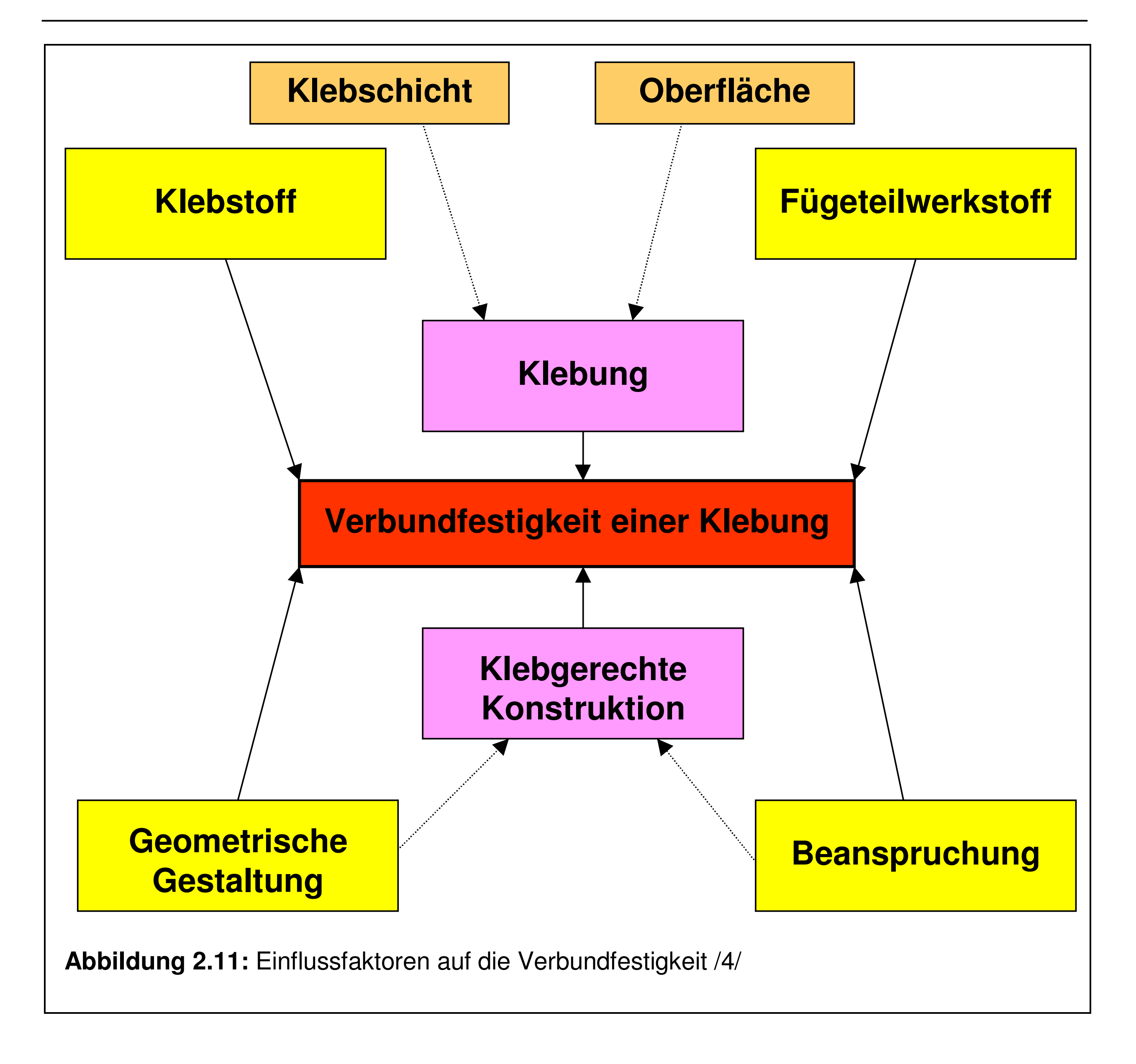


Abbildung 2.11: Einflussfaktoren auf die Verbundfestigkeit /4/

Mit der weiteren Erforschung der Adhäsion sollten daher die folgenden beiden Ziele parallel verfolgt werden /111/:

- die Entwicklung präziser Prüfmethoden mit hoher Reproduzierbarkeit und mit einer geringen Empfindlichkeit gegenüber äußeren Störgrößen,
- die quantitative Ermittlung der Auswirkung von Einflussgrößen im Versuch auf die Messergebnisse.

Aus den Experimenten sollten dann schrittweise die Haupteinflussgrößen auf die Verbundfestigkeit herausgearbeitet werden.

3 Experimentelle Untersuchungen

Nach der im Kapitel 2 vorgenommenen Analyse und kritischen Einschätzung des Erkenntnisstandes sollen nun die im Rahmen dieser Arbeit – entsprechend der im Kapitel 1 genannten Aufgaben- und Zielstellungen – durchgeführten experimentellen Untersuchungen beschrieben und ausgewertet werden.

Im Mittelpunkt der experimentellen Untersuchungen standen die zur Verklebung vorgesehenen Fügeteiloberflächen der in dieser Arbeit bewusst ausgewählten Werkstoffe PP und PBT und deren gezielte chemische und physikalische Veränderung (Modifikation) mit Hilfe dazu optimierter Niederdruckplasma-Vorbehandlungen. Dazu mussten sowohl aussagekräftige und vergleichbare Oberflächencharakterisierungsmethoden entwickelt und getestet, als auch die Prozessparameter der Plasmavorbehandlung optimiert werden. Schließlich galt es für die Praxis verwendbare Zusammenhänge zwischen diesen Parametern und der erzielten Verbundfestigkeit herauszuarbeiten.

Im folgenden werden nun die eingesetzten Werk- und Klebstoffe, die angewandten experimentellen Methoden, die Versuchsaufbauten und Prozessparameter bei der Plasmavorbehandlung im einzelnen dargestellt.

Um eine einheitliche Nomenklatur zu erreichen, wird im weiteren Verlauf der Arbeit der polare Oberflächenenegieanteil (vgl. Gl. 2.16 – 2.18) mit ***Polarität*** bezeichnet.

3.1 Werkstoffe der Fügeteile

Die Auswahl der Fügeteilwerkstoffe erfolgte wie bereits früher erwähnt mit Blick auf die größten Anwendungsbereiche, insbesondere im Bereich des Automobilbaus und der Zulieferindustrie. Hier versucht man zur Kosten- und Gewichtseinsparung, zur Verbesserung der Aerodynamik, zur Erhöhung der Design- und Gestaltungsfreiheit, zur Verbesserung der Integration von Funktionen und nicht zuletzt aus Umwelt- und Recyclinggründen, Metalle insbesondere durch thermoplastische Massenkunststoffe zu ersetzen. Zu den modernen Massenkunststoffen gehören sowohl das Polypropylen (PP) als auch das Polybutylenterephthalat (PBT). Beide Werkstofftypen wurden daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgewählt.

3.1.1 Polypropylen

Polypropylen gehört zur Gruppe der Polyolefine und ist aufgrund seiner molekularen Struktur unpolar. Die monomeren Segmente der Polymerkette sind in **Abbildung 3.1** gezeigt.

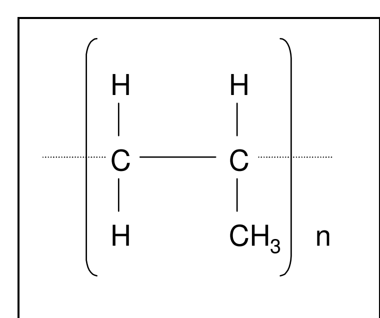


Abbildung 3.1: Strukturformel von PP

Die räumliche Anordnung der an jedem zweiten Kohlenstoffatom angelagerten Methylgruppen kann verschieden sein. Man unterscheidet iso-, syndio- und ataktisches Polypropylen. Nur isotaktisches PP, bei dem alle Methylgruppen auf der gleichen Seite der zickzackförmigen (stereoregularen) Molekülkette angeordnet sind, besitzt eine Eigenschaft, die hier besonders erwünscht ist. Der Molekülaufbau begünstigt die Entstehung kristalliner Bereiche. Es kann also ein teilkristalliner Werkstoff realisiert werden. Isotaktisches PP kann aufgrund seiner Stereoregularität sogar nahezu vollständig kristallisieren. Der Kristallinitätsgrad insbesondere in den oberflächennahen Bereichen wird maßgeblich durch die Abkühlbedingungen bei der Bauteilfertigung (z. B. Spritzgießen) und ein möglicherweise angeschlossenes Tempern bestimmt.

In den kristallinen Bereichen des isotaktischen PP´s nehmen die Molekülketten die Konformation einer Helix ein, die drei Monomere pro Elementareinheit besitzt. Die Kenntnis der Struktur in den oberflächennahen Bereichen ist besonders im Hinblick auf die Durchführung einer Plasmabehandlung wichtig, weil diese vorwiegend Veränderungen im molekularen Bereich bewirkt.

Generell wird davon ausgegangen, dass ein kristalliner Aufbau wegen des hohen Ordnungsgrades und der darin wirkenden Dispersionskräfte zwischen den Kettensegmenten eine hohe Festigkeit und Steifheit bewirkt, während ungeordnete amorphe Aufbauten zu einer größeren Beweglichkeit führen.

Es gibt inzwischen ein breitgefächertes Angebot unterschiedlicher PP-Varianten /112/. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein technischer Standardtyp verwendet, und zwar *Hostalen PPN 1060 natur*. Hostalen PPN 1060 natur wird für hoch beanspruchte technische Teile im Fahrzeugbau und in der Elektrogeräteindustrie für Haushaltmaschinen und für Sanitäreinrichtungen verwendet. Die wichtigsten Werkstoff-Kenndaten sind in **Abbildung 3.2** zusammengestellt.

PP ist aufgrund seiner Oberflächenspannung von ca. 30 mN/m weitgehend unpolar und weist eine gute Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln und anderen Chemikalien auf. Der Werkstoff ist jedoch wie bereits erwähnt auch ausgesprochen schwer verklebbar. Eine eingehende Erklärung des Zusammenhang zwischen dem oberflächenenergetischen Zustand, der Haftung bzw. Adhäsion und der Verklebbarkeit sind daher von hoher Relevanz.

Als Proben wurden für alle Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit aus stets der gleichen Charge Hostalen PPN 1060 natur nach dem Spritzgussverfahren mit den selben Prozessparametern hergestellte Platten der Abmessungen 60x40x3 mm verwendet.

Eigenschaft	Einheit	Prüfmethode	Prüfkörper	Wert
Dichte bei 23°C	g/cm^3	DIN 53 479	Platte, 4 mm	0,905
Schmelzindex	g/10 min	DIN 53 735	Granulat	2
Vicat. Erweich.	°C	DIN 53 460	Platte, 4 mm	152
Kristallitschmelz.	°C	DTA	Pulver	162
Rekrist.temp.	°C	DTA	Pulver	115-135
Glastemp.	°C	DTA	Pulver	-10
Wärmeformbest.	°C	DIN 53 461	Platte, 4 mm	110
Streckspannung	N/mm^2	DIN 53 455	Probek.80x10x4	35
Streckdehnung	%	DIN 53 455	Probek.80x10x4	12
Schlagzähigkeit	mJ/mm^2	DIN 53 453	Normkleinstab	ohne Bruch
Oberflächenenergie	mN/m	Randwinkel	Platte, 4 mm	30

Abbildung 3.2: Charakteristische Kennwerte des PP *Hostalen PPN 1060 natur*

3.1.2 Polybutylenterephthalat

Polybutylenterephthalat (PBT) ist ein jüngerer Kunststoff (PBT ist seit etwa 1970 auf dem Markt). PBT gehört zu den gesättigten Polyestern. Wie das bekanntere Polyethylenterephthalat (PET) ist auch PBT thermoplastisch und gut im Spritzgussverfahren formbar. Ein Baustein der PBT-Polymerkette ist in **Abbildung 3.3** gezeigt.

Wie zu erkennen ist, weisen die PBT-Markromoleküle wegen der vorhandenen Carbonylgruppen (C=O) eine gewisse Polarität auf. Insofern stellt PBT gegenüber dem ebenfalls betrachteten unpolaren PP auch aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht eine Alternative dar.

PBT wird zunehmend im Automobilbau und anderen Industriezweigen eingesetzt. Die Festigkeit von PBT ist relativ hoch, ebenso die Steifheit und Härte. Die Zähigkeit bei tiefen Temperaturen ist bei gleichzeitig guter Formbeständigkeit in der Wärme ebenfalls hoch. Ein niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient, gepaart mit einer sehr geringen Volumenschrumpfung bei der Verarbeitung führt zu einer guten Spannungsrissbeständigkeit.

$$\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}} - \langle O \rangle - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O - (CH_2 - CH_2)_2 - O \right]_n$$

Abbildung 3.3: Strukturformel von PBT

Der zu den Untersuchungen verwendete PBT-Werkstoff stammte von der Firma *Celanese AG* (vormals Technische Kunststoffe der Hoechst AG) und wird dort unter der Bezeichnung *Celanex 2500* geführt. Celanex 2500 ist beim Spritzgießen leicht fließend, erstarrt schnell mit geringer Feuchtigkeitsaufnahme und weist einen Oberflächenglanz auf, der insbesondere bei Bau- und Formteilen geschätzt wird. Ein gewisser Nachteil ist, dass dem Werkstoff zur besseren Entformung beim Spritzguss interne Trennmittel zugegeben sind.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit geplanten Untersuchungen wurden bewusst auf die Bestimmung des möglichen Einflusses von Fremdstoffen (Additive, Initiatorreste, Verarbeitungshilfsmittel u. a.) auf die Oberflächeneigenschaften insbesondere in Verbindung mit der Plasmabehandlung fokussiert. Die wichtigsten Eigenschaften von Celanex 2500 sind in **Abbildung 3.4** zusammengestellt /113/.

Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden wie bei PP an spritzgegossenen Probekörpern mit den Abmessungen 60x40x3 mm durchgeführt.

Eigenschaft	Einheit	Prüfmethode	Prüfkörper	Wert
Dichte bei 23°C	g/cm³	ISO 1183	10x10x4 mm	1,31
Schmelzindex	cm³/10 min	ISO 1133	Formmasse	40
Vicat. Erweich.	°C	ISO 306	10x10x4 mm	190
Kristallitschmelz.	°C	AST D2133		220-225
Gebrauchstemp.	°C			140
Wärmeformbest.	°C	ISO 75	80x10x4 mm	160
Streckspannung	N/mm²	ISO 527	Vielzweckmehrk	60
Streckdehnung	%	ISO 527	Vielzweckmehrk	4
Biegefestigkeit	N/mm²	ISO 178	80x10x4 mm	90
Schlagzähigkeit (23°C)	kJ/m²	ISO 179	80x10x4 mm	135
Schlagzähigkeit (-30°C)	kJ/m²	ISO 179	80x10x4 mm	130

Abbildung 3.4: Charakteristische Kennwerte des PBT *Celanex 2500*

3.2 Klebstoffsysteme

Im Hinblick auf die Auswahl der Klebstoffsysteme sollten zum einen lösungsmittelfreie und damit umweltfreundliche Klebstoffe verwendet werden. Sie sollten aber auch gut verarbeitbar sein. Wegen der relativen Wärmeempfindlichkeit thermoplastischer Bauteile, sollte der Klebstoff in kurzer Zeit bei niedrigen Temperaturen aushärten. Dennoch sollten die positiven Adhäsions- und mechanischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Aufgrund der vorliegenden Erfahrungen kamen insbesondere zweikomponentige Reaktionsklebstoffe infrage die nach dem Polyadditions-Mechanismus aushärten.

Als Klebstoffe wurden einmal ein *Epoxidharzsystem* und zum anderen ein *Polyurethansystem* ausgewählt. Beide Klebstoffte gehören zu den sog. *Reaktionsklebstoffen*, weil bei ihrer Aushärtung chemische Reaktionen ohne Abspaltung niedermolekularer Produkte ablaufen. Die Leistungsfähigkeit beider Klebstoff-Systeme sollte verglichen werden. Dazu war es erforderlich,

dass bei den Untersuchungen immer in der gleichen Weise vorgegangen wurde. Die unbehandelten bzw. unterschiedlich im Plasma vorbehandelten Versuchskörper (s. o.) wurden daher stets unter den gleichen Bedingungen verklebt.

3.2.1 Epoxidharz-Klebstoffsysteme

Epoxidharz-Klebstoffe bestehen aus zwei Komponenten, dem *Epoxidharz* und dem *Härter*. Das *Harz* verdankt seine Bezeichnung der endständigen, sehr reaktionsfreudigen *Epoxidgruppe.* Diese ist in **Abbildung 3.5** gezeigt.

Die Epoxidgruppe reagiert in der Regel mit Verbindungen, die OH-Gruppen enthalten und meist phenolisch sind. Am verbreitesten sind Harze, die beim Umsatz von Epichlorhydrin mit Bisphenol A entstehen. Eine Grundeinheit des Reaktionsproduktes weist üblicherweise einen Molekülaufbau auf, wie er in **Abbildung 3.6** gezeigt ist.

-HC - CH_2
O

Abbildung 3.5: Stukturformel einer Epoxidgruppe

Eine Reaktion der endständigen Epoxidgruppen mit weiteren Bisphenol A-Molekülen geschieht so lange, bis die gewünschte Molmasse erreicht ist.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere Verbindungen, die OH-Gruppen enthalten, eingesetzt werden. Damit kann die Vielfalt molekularer Zusammensetzung von Epoxidharzen sehr groß werden. Nur die nicht ausgehärteten Harze enthalten Epoxidendgruppen. Die Bezeichnung *Epoxidharze* ist also für das Ausgangsmaterial zutreffend.

Im Zuge der Aushärtung mit Hilfe der *Härtermoleküle* verschwinden die Epoxid-Gruppen. Die *Härtermoleküle* enthalten in der Regel sog. bewegliche Wasserstoffatome. Zu ihnen gehören insbesondere Amine, Carbonsäuren und einige andere Verbindungen. Der Ablauf der Härtungsreaktion wird grundsätzlich von der Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Härtungsmolekül bestimmt. Diese Beweglichkeit ist wiederum eine Funktion der Temperatur. Man unterscheidet deshalb zwischen kalt- und warmhärtenden Epoxidharzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde aus praktischen Gründen das warmhärtende Klebstoffsystem *ARALDIT AW 136H* der Firma Ciba Geigy ausgewählt. Dazu wurde der *Härter HY 991* (Aminbasis) eingesetzt /114/. Wichtige Parameter im Hinblick auf die Klebebedingungen sind insbesondere das Mischungsverhältnis Harz / Härter, die Auftragszeit, die Härtungsdauer und die Härtungstemperatur.

CH_3
CH_2 — CH — CH_2 — O — (O) — C — (O) — O — CH_2 — CH — CH_2
O   O
CH_3

Abbildung 3.6: Bei der Reaktion von Epichlorhydrin mit Bisphenol A entstehende Grundeinheit

3.2.2 Polyurethan-Klebstoffsysteme

Polyurethan-(PUR) Klebstoffe zeichnen sich durch generell sehr gute Adhäsionseigenschaften bei unterschiedlichen Werkstoffoberflächen aus. Dies liegt in der molekularen Struktur begründet. Die Polymerketten enthalten funktionelle Gruppen, die mehr oder weniger stark in Wechselwirkung mit der Fügeteiloberfläche treten. Beim Aufbau der Ketten müssen, wie bei den Epoxidharzen, zwei Komponenten vorhanden sein. Dies sind einmal Diisocyanatverbindungen mit ihrer äußerst reaktionsfreudigen Isocyanat-Gruppe (R-N=C=O), die mit sog. „aktiven bzw. beweglichen" Wasserstoffatomen addieren, und zum anderen solche Wasserstoffatome tragenden Verbindungen, wie sie bei den OH-Gruppen bei Di-Alkoholen (Diolen) vorliegen. Geht man also von den genannten Diisocyanat- und Diolverbindungen aus, werden durch Kettenaufbaureaktionen Makromoleküle (Polyurethane) mit einem Aufbau erzeugt, wie er in **Abbildung 3.7** beispielhaft gezeigt ist.

$$(HO - R_2 - OH)_x + (O = C = N - R_1 - N = C = O)_y \Rightarrow [\,(-\underset{\underset{O}{\|}}{C} - \overset{\overset{H}{|}}{N} - R_1 - \overset{\overset{H}{|}}{N} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - R_2 - O -)\,]_z$$

Diol — Diisocyanat — Polyurethan

Abbildung 3.7: Durch eine Kettenaufbaureaktion entstandenes Makromolekül (*Polyurethan)*

Anstelle von Alkohol kann man auch mit Aminen, ja sogar mit den Wasserstoffatomen des Wassers Reaktionen mit Ausbildung völlig verschiedener Molekularstrukturen (Harnstoff- oder Urethanbindungen) erreichen. Werden anstelle der Diole sog. Polyole und anstelle der Diisocyanate drei- oder multifunktionelle Isocyanate eingesetzt, können Molekülstrukturen mit bestimmten mechanischen und / oder thermischen Eigenschaften aufgebaut werden, wie sie für bestimmte Anwendungen in der Praxis benötigt werden. Die Variationsmöglichkeiten bei PUR-Klebstoffen sind generell groß. Es gibt ein- und zweikomponenten, lösungsmittelhaltige, thermisch aktivierbare und radikalisch vernetzende PUR-Klebstoffe. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein kaltaushärtender, zweikomponentiger PUR-Klebstoff der Firma *Fuller* eingesetzt. Nach Herstellerangaben /115/ wird hier als A-Komponente ein Polyol (*IBOLA R101*) und als B-Komponente (Diisocyanat) das Diphenylmethan-4´4 (*Härter 7*) verwendet. Hinweise zur Applikation werden in Kapitel 3.5 gegeben.

Die wichtigsten Kenndaten der beiden ausgewählten Klebstoffsysteme sind in **Abbildung 3.8** aufgeführt.

	EP-Klebstoff	PUR-Klebstoff
	ARALDIT AW136H + Härter HY991	IBOLA R101 + Härter 7
Mischungsverhältnis A:B (in Gewichtsteilen)	100 : 35	100 : 15
Viskosität bei 23°C [mPas]		
A-Komponente (Harz)	35 - 40	pastös
B-Komponente (Härter)	1 - 3	pastös
Topfzeit bei 23°C [min]	55 - 70	90
Aushärtebedingungen		
bei 23°C	24 h	8 h
bei 80°C	25 min	(< 60°C)
bei 120°C	5 min	-
alle Werte gemäß Herstellerangaben /114-115/		

Abbildung 3.8: Kenndaten der beiden verwendeten Klebstoffsysteme

3.3 Charakterisierungsmethoden für die Bestimmung der Oberflächenenergie

Wie schon in Kapitel 2.2 dargelegt, ist eine direkte Bestimmung der Oberflächenenergie fester Phasen bzw. insbesondere des dispersiven und polaren Anteils messtechnisch nicht möglich. Die Kenntnis der Oberflächenenergie der sich berührenden Partner ist demnach von großer Bedeutung, da sie insbesondere die Benetzbarkeit der Oberfläche bestimmt. Ist die Oberflächenenergie des Klebstoffs größer als die der Fügeteiloberfläche, so benetzt der Klebstoff die Fügeteiloberfläche nicht vollständig. Ein auf die Fügeteiloberfläche aufgebrachter Klebstoff-Tropfen bildet dann einen messbaren Randwinkel Θ aus (Gleichung 2.3). Mit kleiner werdender Oberflächenspannung des Klebstoffes wird der Randwinkel ebenfalls kleiner, bis der Randwinkel schließlich „verschwindet“ (Θ=0). Dies wird als Spreiten bezeichnet. Die Fügeteiloberfläche ist dann vollständig benetzt.

Mit Hilfe des Randwinkels kann die Oberflächenenergie fester Phasen experimentell bestimmt werden /102, 116-117/. Man legt dazu auf der Fügeteiloberfläche Tropfen von Benetzungsflüssigkeiten mit verschiedenen Oberflächenspannungen ab, die zu unerschiedlichen Randwinkeln führen. Die Benetzungsflüssigkeiten dürfen jedoch mit der Substratoberfläche keine chemischen Reaktionen eingehen (vgl. Gleichungen 2.1 und 2.2).

3.3.1 Randwinkelmessung

Zur Bestimmung des sich je nach eingesetzter Benetzungsflüssigkeit ausbildenden Randwinkels wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Randwinkel-Goniometer G1 der *Fa. Krüss GmbH* (**Abbildung 3.9**) eingesetzt.

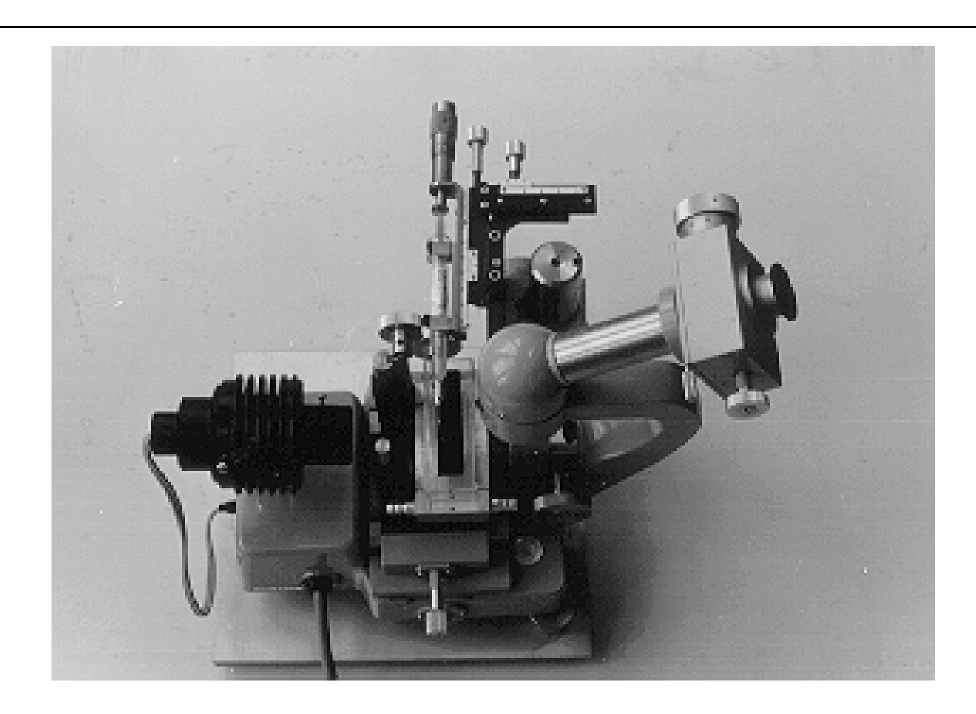


Abbildung 3.9: Randwinkel-Goniometer G1 mit Mikroliterspritze

Mit einer Messbürette (Mikroliterspritze) werden Flüssigkeitstropfen mit einem konstanten Volumen (0,2 mm³ /85/) auf der modifizierten Substratoberfläche abgelegt. Die Messbürette und der Probentisch mit dem Substrat können in drei Richtungen bewegt werden. So kann der abgelegte Tropfen genau positioniert und fokussiert werden. Zur Messung des Randwinkels befindet sich im optischen Strahlengang des in **Abbildung 3.9** gezeigten Randwinkel-Goniometers die in **Abbildung 3.10** dargestellte Winkeleinteilung.

Zur genauen Positionierung des Tropfens der Benetzungsflüssigkeit auf der polymeren Substratoberfläche vor der Randwinkelmessung im Randwinkel-Goniometer wird das Ende des Testtropfens im Schnittpunkt der vorhandenen horizontalen Linie mit der verdrehbaren Linie in der Mitte des sichtbaren Okularfeldes positioniert. Anschließend wird die verdrehbare Linie als Tangente im 3-Phasen-Gleichgewichtspunkt (Substrat-Benetzungsflüssigkeit-Luft) angelegt. Der dann im Okular ablesbare Randwinkel (vgl. **Abbildung 3.10**), ist eine Funktion der zwischen Benetzungsflüssigkeit und Substratoberfläche auftretenden Wechselwirkungskräfte.

Mit den Gleichungen 2.16 – 2.18, deren Ableitung bereits früher erfolgte, und den Randwinkeln, die mit zwei unterschiedlichen Benetzungsflüssigkeiten gewonnen wurden, können die Beträge der dispersiven und polaren Oberflächenenergieanteile an der untersuchten Polymeroberfläche bestimmt werden.

Dabei ist es wichtig zu beachten, dass die vorliegende Oberflächenenergie auf diese Weise nur dann genau bestimmt werden kann, wenn die Benetzungsflüssigkeitspaarung entsprechend gewählt wurde. Nur dann, wenn der Betrag der Funktionaldeterminante $D \geq 10$ ist (vgl. Gleichung 2.18), funktioniert das Verfahren befriedigend.

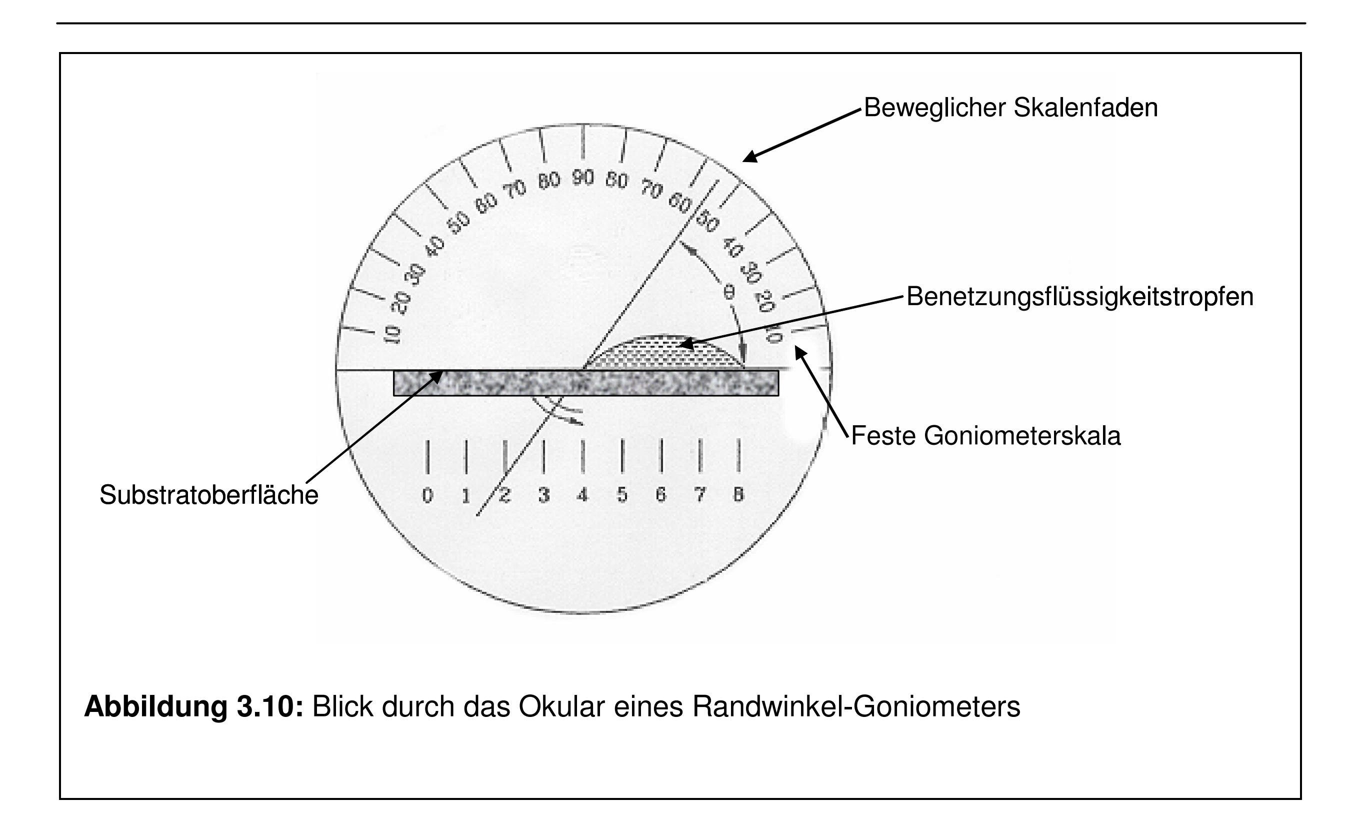


Abbildung 3.10: Blick durch das Okular eines Randwinkel-Goniometers

Zur näheren Erläuterung der Aussagen und zum besseren Verständnis der Gleichungen 2.16 – 2.18 wurden alle möglichen Randwinkelkombinationen für die drei folgenden Flüssigkeitskombinationen simuliert und in den **Abbildungen 3.11 – 3.13** graphisch dargestellt:

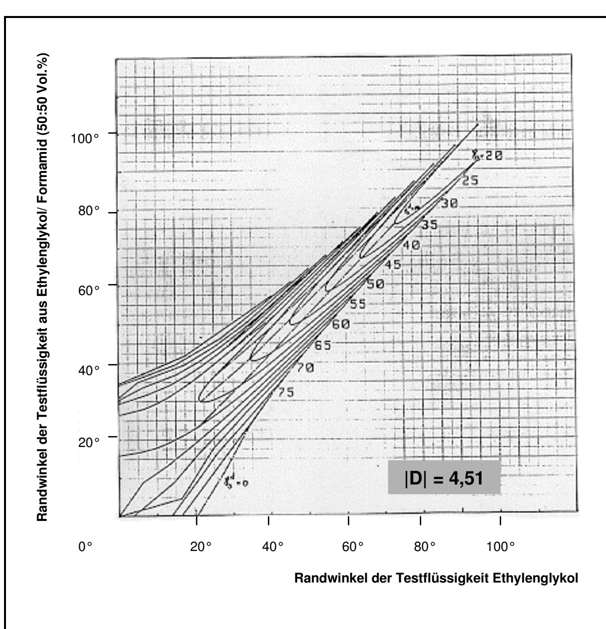


Abbildung 3.11: Benetzungsflüssigkeitspaarung mit der Funktionaldeterminante D = 4,51

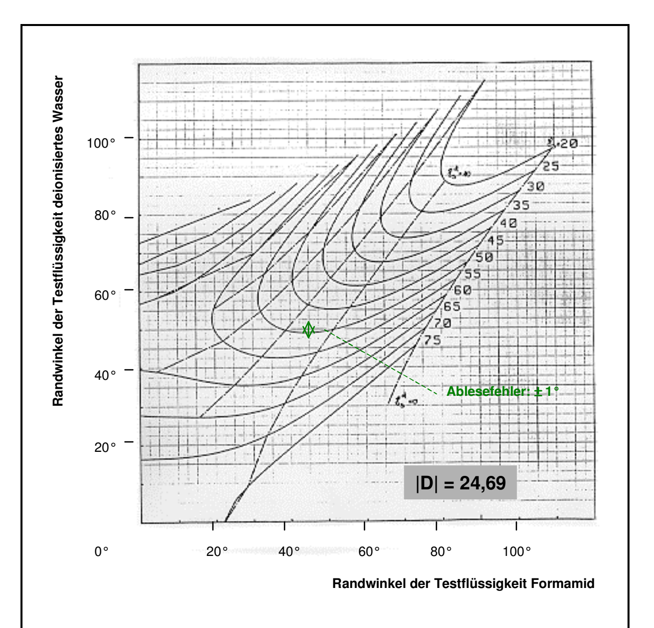


Abbildung 3.12: Benetzungsflüssigkeitspaarung mit der Funktionaldeterminante D = 24,69

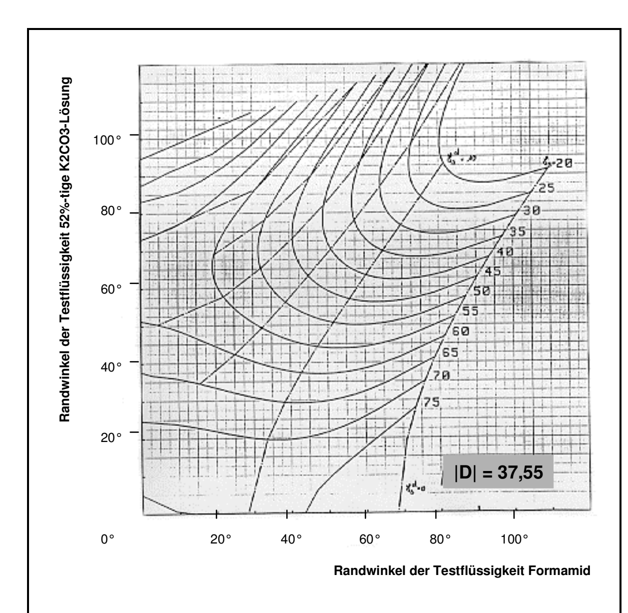


Abbildung 3.13: Benetzungsflüssigkeitspaarung mit der Funktionaldeterminante D = 37,55

- Gemisch aus Ethylenglykol / Formamid (50:50) und Ethylenglykol (**Abbildung 3.11**)
- Deionisiertes Wasser und Formamid (**Abbildung 3.12**)
- 52%-ige K_2CO_3-Lösung und Formamid (**Abbildung 3.13**)

In den **Abbildungen 3.11 – 3.13** sind die Ergebnisse der Simulationen gezeigt. So sind z. B. in **Abbildung 3.12** für die Flüssigkeitspaarung „deionisiertes Wasser / Formamid" Kurven gleicher Oberflächenenergie eines simulierten Substrats zu erkennen. Als von oben rechts nach unten links verlaufende Linien ist zudem der dispersive Oberflächenenergieanteil des simulierten Substrats eingezeichnet. Des weiteren ist in allen drei Abbildungen der für die jeweiligen Flüssigkeitspaarungen nach Gleichung 2.18 berechnete Wert der Funktionaldeterminante eingetragen. Bei Vergleich der drei Abbildungen wird deutlich, dass Ablesefehler des Randwinkels mit größer werdendem Betrag der Funktionaldeterminante weniger stark in das Ergebnis einfließen.

Verwendet man zur Messung der Oberflächenenergie mehrere Benetzungsflüssigkeiten, so sollte man also „kritische" Paarungen mit D < 10 bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigten. Solche Paarungen weisen nur geringe Unterschiede in der Polarität auf. Generell ist eine Bestimmung der dispersiven und polaren Oberflächenenergieanteile mit mehreren Benetzungsflüssigkeiten gegenüber der Regressionsanalyse nach Fowkes als vertrauenswürdiger anzusehen.

Die Redundanz der zur Bestimmung der dispersiven und polaren Oberflächenenergieanteile von Polymeren Substraten durchgeführten Randwinkelmessungen und deren Auswertung wurde in der vorliegenden Arbeit häufig bestätigt /Gl20, Gl22, Gl26, Gl28/.

Es wurden die in **Abbildung 3.14** aufgelisteten Benetzungsflüssigkeiten gewählt.

Benetzungsflüssigkeit	**γ_l [mN/m]**	**γ_{lp} [mN/m]**	**γ_{ld} [mN/m]**	**Quelle**
52%-tige K_2CO_3-Lsg.	74,2	65,0	9,2	/102/
deionisiertes H_2O	72,8	51,0	21,8	/64-65/
Formamid	58,2	18,7	39,5	/64-65/
Ethylenglykol	48,2	24,2	24,0	/Gl20, Gl26/

Abbildung 3.14: Dispersive und polare Oberflächenspannungsanteile der im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu den Randwinkelmessungen eingesetzten Benetzungsflüssigkeiten

3.3.2 Tensiometermessung

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten kann wie bereits erwähnt mit Hilfe eines Tensiometers direkt bestimmt werden. Mit einem auf der Grundlage der Plattenmethode nach *Wilhelmy* /102/ beruhenden, modifizierten Messverfahren kann die gemessene Oberflächenspannung dann in ihren dispersiven und polaren Anteil aufgeteilt werden, oder es können auch die dispersiven und polaren Oberflächenenergieanteile von Festkörpern mit dieser Methode indirekt bestimmt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Plattenmethode nach *Wilhelmy* sowohl zur Überprüfung der von Herstellern angegebenen Oberflächenspannungsanteile der eingesetzten Benetzungsflüssigkeiten als auch zur Verifikation der mittels Randwinkelmessungen (Kapitel 3.3.1) gewonnenen dispersiven und polaren Oberflächenenergieanteile bei den verwendeten polymeren Substraten eingesetzt. Im Unterschied zur Ringmethode nach *De Noüy* muss bei der Plattenmethode insbesondere kein Korrekturfaktor bei der Berechnung der Oberflächenspannungs- / -energieanteile berücksichtigt werden /Gl20, 118/.

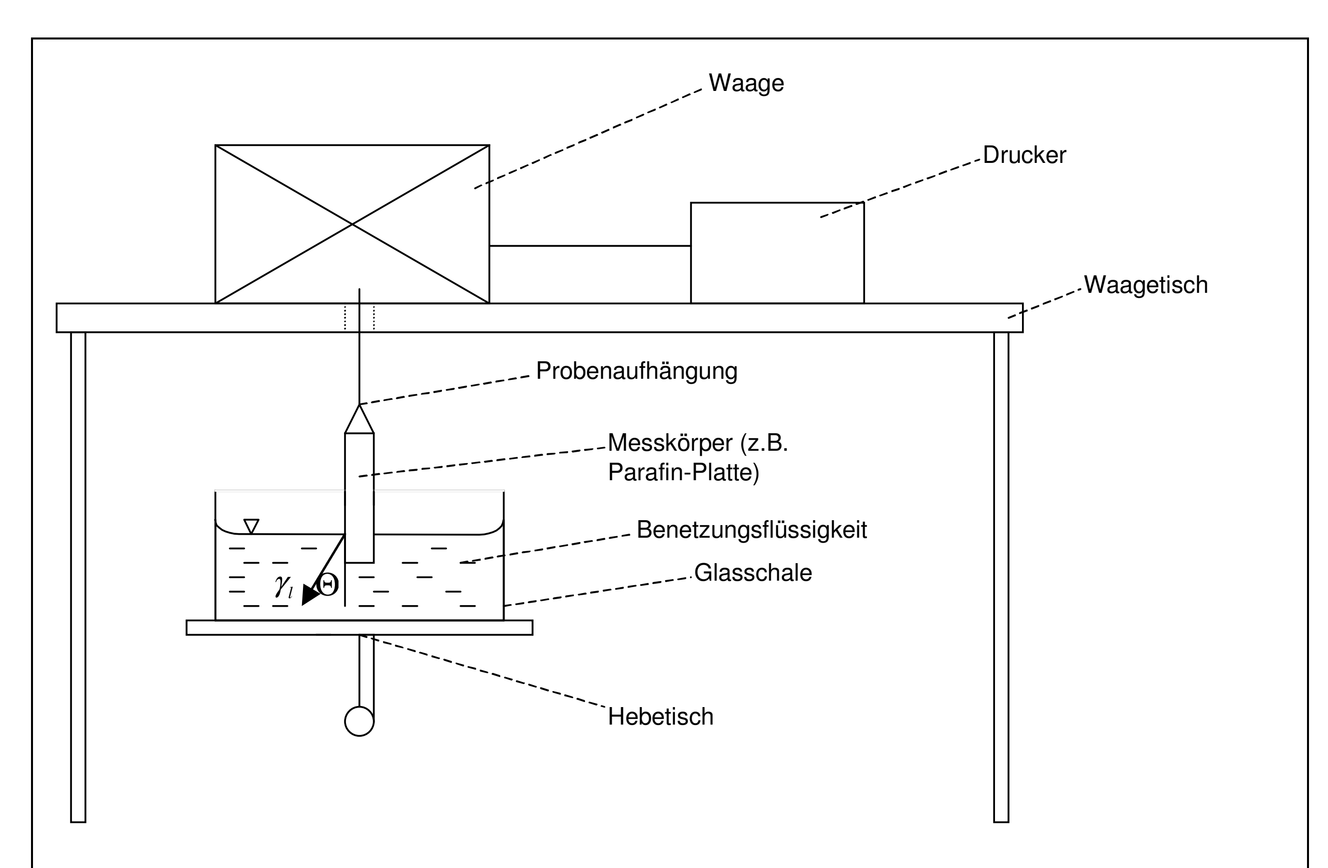


Abbildung 3.15: Modifizierte Wilhelmy-Methode zur Bestimmung der dispersiven und polaren Oberflächenspannungsanteile einer Flüssigkeit

Die Plattenmethode basiert auf Kraftmessungen. Der Probekörper, eine hochenergetische Platinplatte, die vor Versuchsbeginn durch Ausglühen von allen Oxiden gereinigt werden muss, und auf der alle Flüssigkeiten spreiten (Θ=0!), wird in die zu vermessende Flüssigkeit einge-

taucht. Dabei wird die Kraft gemessen, die auf die Platinplatte durch das Anspringen (Benetzen) der Flüssigkeit an der Phasengrenze „Platin-Flüssigkeit-Luft“ bewirkt wird. Mit dem Betrag dieser Kraft kann die gesamte Oberflächenspannung berechnet werden. **Abbildung 3.15** zeigt schematisch den Tensiometer-Versuchsaufbau.

Zur Bestimmung der dispersiven und polaren Oberflächenspannungsanteile wird die Platinplatte in einem zweiten Schritt durch eine paraffinbeschichtete Glasplatte ersetzt (modifizierte Wilhelmy-Methode /102, Gl20/. Paraffin verhält sich absolut unpolar. An der paraffinbeschichteten Platte wird der Kontaktwinkel zwischen dem Paraffin und der Benetzungsflüssigkeit gemessen.

Mit der mit Hilfe der Platinplatte ermittelten Oberflächenspannung der Benetzungsflüssigkeit und unter Einsatz der weiter oben beschriebenen Gleichungssysteme (Gleichungen 2.16 – 2.18) kann unter der Annahme, dass der polare Oberflächenenergieanteil von Paraffin gleich null ist, der dispersive Oberflächenspannungsanteil der zu vermessenden Benetzungsflüssigkeit bestimmt werden. Der polare Oberflächenspannungsanteil wird anschließend mit Gleichung 2.19 bestimmt.

Auch zur Qualitätssicherung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten und in **Abbildung 3.14** aufgelisteten Benetzungsflüssigkeiten wurde dieses Verfahren wöchentlich eingesetzt.

Die Tensiometermessungen mit dem Prozessor-Tensiometer K12 der Fa. Krüss /118/ wurden im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal als multifunktionale Messungen durchgeführt. Die Güte der Kontaktwinkelmessungen musste daher in Vorversuchen /26/ mittels des Prozessor-Tensiometers verifiziert werden. Dabei waren folgende Fragestellungen von Bedeutung /Gl26, 119/:

- Welchen Einfluss hat die Benetzung in Längenrichtung auf den gemessenen Benetzungswinkel? Wie genau mussten also die Flächen der Kunststoffprobe geometrisch vermessen werden?
- Die benetzte Länge geht als wichtiger Parameter in die Berechnung des Benetzungswinkels ein. Es war jedoch bis dahin nicht bekannt, ob die unterschiedliche Probendicke ebenfalls das Messergebnis beeinflusst oder gar verfälscht?
- Wäre der Benetzungswinkel eine Funktion der Eintauchtiefe, wäre dann zu klären, welche die „optimale“ Eintauchtiefe der Polymerprobe dann wäre?
- Generell ist auch von Bedeutung, welchen Einfluss geringe Schwankungen der Oberflächenspannungsanteile der eingesetzten Benetzungsflüssigkeiten auf den Benetzungswinkel haben?
- Schließlich wäre zu klären, ob die gesägten bzw. gefrästen Seitenkanten der untersuchten Kunststoffproben einen Einfluss auf die Größe des Benetzungswinkels haben?

Es wurden spezielle Untersuchungen zu diesen Fragestellungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in /Gl20, Gl26/ dokumentiert.

Man kann als zweiten Weg die dispersiven und polaren Oberflächenenergieanteile von Polymeroberflächen auch bestimmen, wenn man die Tensiometer-Messungen mit mindestens zwei unterschiedlichen Benetzungsflüssigkeiten durchführt.

Die Evaluierung und gegebenenfalls weitere Optimierung der Bestimmungsmethoden zur Ermittlung der Oberflächenspannungen und der Energiezustände war jedoch kein vorrangiges Ziel der vorliegenden Arbeit. Dies war vielmehr die Optimierung der Klebflächen-Vorbehandlung.

3.4 Niederdruck-Plasmatechnologie zur Klebflächenvorbehandlung

Obwohl schon Ende des 18. Jahrhunderts über Niederdruckplasmen berichtet wurde, konnten diese jedoch erst ab Mitte der vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts vereinzelt technologisch genutzt werden (z. B. für Sputterprozesse). Einen großen Anschub erfuhr die Plasmatechnologie zu Beginn der 60er Jahre in Verbindung mit der stürmischen Entwicklung der Mikroelektronik. Es wurden insbesondere auch Geräte entwickelt. Inzwischen wird die Plasmatechnologie in allen Bereichen der Technik eingesetzt, in denen Werkstoffoberflächen vor der Verarbeitung zu optimieren sind. Die Verklebung von Kunststoffen miteinander aber auch die Verklebung mit anderen Werkstoffen stellt heute einen besonderen Schwerpunkt dar. Die Niederdruck-Plasmatechnik gilt als ein modernes und hochwirksames Verfahren zur Reinigung, zur chemischen und physikalischen Modifikation und zur Beschichtung von polymeren Bauteiloberflächen.

Ein wesentliches Merkmal des Plasmaprozesses ist, dass anstelle flüssiger Chemikalien, Gase als Reaktionsmedien eingesetzt werden. Es handelt sich also um einen *trockenen* Prozess. Außerdem werden um eine Größenordnung weniger Chemikalien eingesetzt. Gegenüber anderen Verfahren, wie der Corona-Vorbehandlung oder dem Beflammen eröffnet die Plasmatechnologie dazu noch weitere Möglichkeiten.

Der gezielte Einsatz der Niederdruck-Plasmatechnologie erlaubt es, systematische Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen dem Adhäsionsvermögen und der Oberflächenenergie / Polarität von Polymerwerkstoffen durchzuführen, da man bei der Plasmavorbehandlung eine Vielzahl an Prozessparametern einstellen und so den Anteil der dispersiven und polaren Energie an Oberflächen in weiten Grenzen in feiner Abstufung einstellen kann. Im Unterschied zu nasschemischen Vorbehandlungsmethoden zeichnet sich die Plasmatechnologie dazu durch eine erhöhte Arbeitsplatzsicherheit und eine große Umweltverträglichkeit aus.

Die Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz der Plasmatechnologie ist die optimale Einstellung und Abstimmung der *internen* und *externen* Prozessparameter. Dabei wird der Klebflächenvorbehandlungserfolg an der erzielten Größe der Oberflächenenergie bzw. deren dispersiver und polarer Anteile erkennbar. Die Energiezustände können, wie im vorausgehenden Kapitel beschrieben, mit möglichst genauen Randwinkel-Messungen und der Anwendung der Beziehungen nach *Kaelble* /65/ und *Kamusewitz* /75/ durch Simultanuntersuchungen mit mehreren Benetzungsflüssigkeiten bestimmt werden.

3.4.1 Der Plasmazustand

Die Besonderheit eines Plasmas ist der Energiezustand des Systems /121/. Das Plasma weist im Vergleich zum normalen Gaszustand (vapour) hiervon abweichende physikalische Eigenschaften auf und wird deshalb auch als 4. Aggregatszustand der Materie bezeichnet.

Ein Niederdruckplasma wird durch die Einleitung von Gas oder Gasgemischen, das unter einem Druck im mbar-Bereich steht, in einer Vakuum-Prozesskammer dadurch erreicht, dass das Gas mit einer von außen angelegten hochfrequenten Wechselspannung (die Verwendung von Gleichspannung ist prinzipiell auch möglich, jedoch nicht so effizient) mit einer Leistung von einigen 100 Watt bis zu mehreren kW in der Kammer *ionisiert* wird. Bedingt durch die hohe Energiezufuhr treten Zusammenstöße der Gasmoleküle auf. Dabei werden deren Atomhüllen aufgebrochen und es entstehen negativ geladene *Elektronen*, *Radikale* und positiv geladene *Ionen*. Zusätzlich emittiert das Plasma UV-Strahlung. Ein Plasma ist also ein elektrisch leitendes Gas bzw. Gasgemisch, das weitgehend aus Elektronen, Ionen, Neutralteilchen und Radikalen besteht (vgl. **Abbildung 3.16**). Diese sind aus chemischer Sicht reaktiv und können Reaktionen an Kunststoffoberflächen hervorrufen.

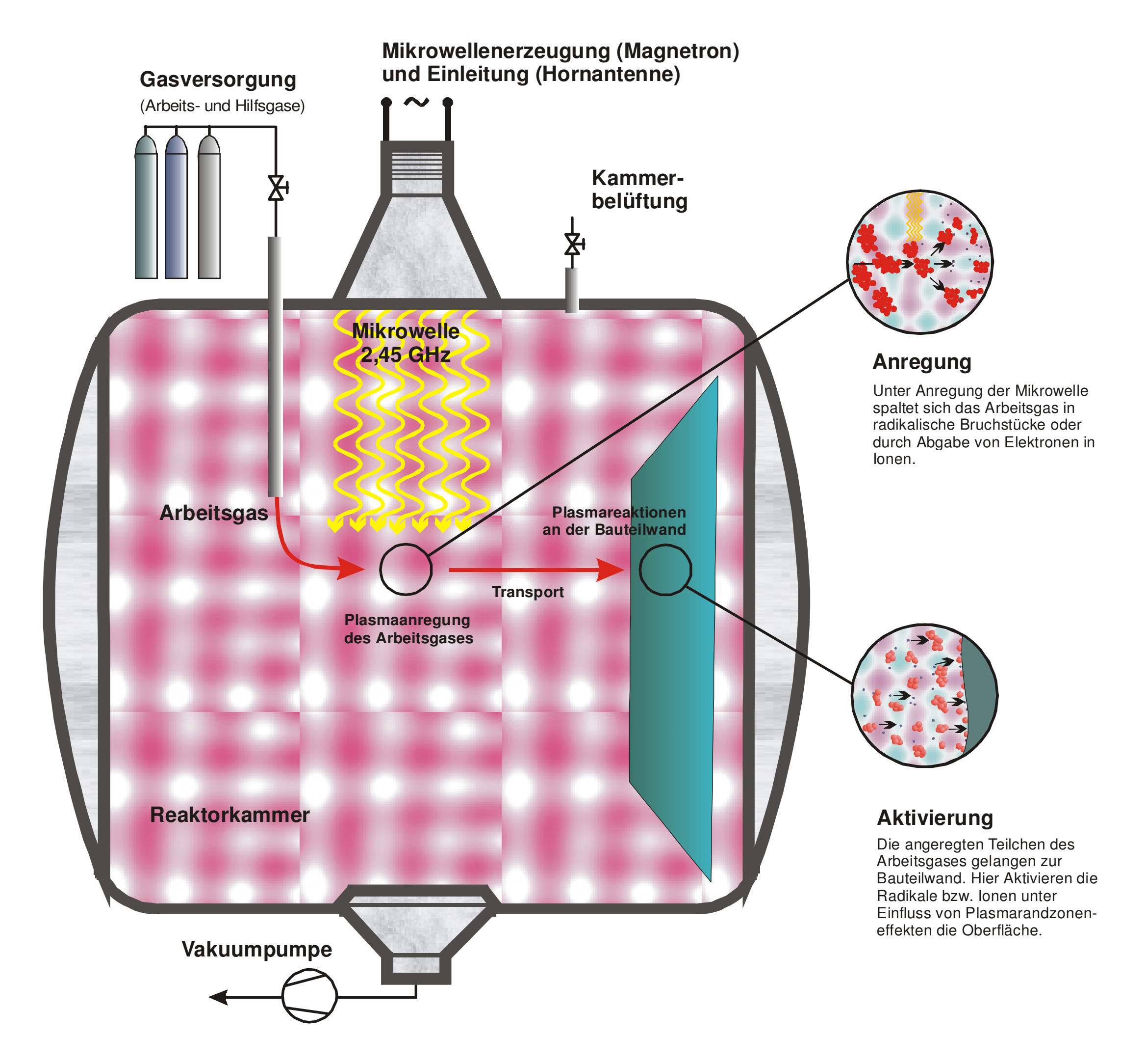


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der molekularen Umsetzungen im ionisierten Gasgemisch innerhalb einer Plasmakammer

Bezeichnend für das Niederdruck-Plasma (ND-Plasma) ist, dass die Reaktionen in einem Temperaturbereich zwischen etwa 30° und 100°C ablaufen. Ein ND-Plasma wird deshalb häufig auch als „kaltes Plasma“ bezeichnet. Würde man versuchen, den Plasmaprozess nicht bei niedrigen Drücken, sondern bei Atmosphärendruck ablaufen zu lassen, wären mehrere 1000°C erforderlich, um ein ähnliches Plasma zu erzeugen. Der Grund dafür ist, dass im Vakuum trotz der niedrigen Gastemperatur eine große freie Weglänge für die Teilchen vorhanden ist, was eine merkliche Erhöhung der Elektronentemperatur (um ca. 20.000 – 50.000 K) und damit eine Erhöhung der Reaktivität des Gases bewirkt.

Ein ND-Plasma befindet sich im thermodynamischen Ungleichgewicht /121/. Dadurch wird es möglich, an wärmeempfindlichen Werkstoffen, wie thermoplastischen Kunststoffen, eine „Hochtemperaturchemie“ durchzuführen.

3.4.2 Niederdruck-Plasmaanlagen

Bei Plasmaanlagen unterscheidet man drei Bauarten:

- Zylinderkammeranlagen (Barrelsystem),
- Parallelplattenreaktoren und
- Plasma-Gun-Anlagen, die ortsunabhängig wirken und damit besonders zur Behandlung größerer Fügeteile geeignet sind.

Bei kleinteiligen Massengütern wird zur Erzielung einer befriedigenden Beladung des Kammervolumens meist ein Barrelsystem vorgezogen. Die auf dem Markt befindlichen Barrel-Anlagen arbeiten mit verschiedenen Anregungsfrequenzen (kHz, MHz, GHz). Dabei steigt die Effektivität der Reaktion mit steigender Frequenz an. Die Elektronenenergie wird größer und der Ionisierungsgrad nimmt zu.

Heute haben sich Gräte mit Mikrowellenanregung (Mikrowellenfelder) aufgrund ihrer einfachen und platzsparenden Bauweise durchgesetzt. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde eine Plasmaanlage dieses Types eingesetzt (vgl. **Abbildung 3.17**), und zwar die Zylinderkammeranlage 200 G (Barrelsystem) der Firma *Technics Plasma GmbH*. Das Kammervolumen beträgt ca. 10 Liter /122/. (Industriell werden Kammern mit Volumina bis zu mehreren m^3 eingesetzt.)

Plasmakammern werden in der Regel diskontinuierlich betrieben, da Vakuum-Schleusensysteme sehr aufwendig sind. Der Arbeitsdruck von 1 mbar wird in der Praxis auch relativ schnell erreicht (in ca. 1 min). Die Prozesszeiten selbst sind von der zu behandelnden Werkstoffart, dem Beladungsgrad (Anzahl der zu behandelnden Teile pro Zyklus), dem Gas-Reaktionsmedium und der Energiezufuhr abhängig und liegen im Bereich zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten. Die bisher erwähnten Einflussfaktoren werden auch als *interne* Prozessparameter bezeichnet. Auf diese wird nun im Folgenden noch näher eingegangen.

Abbildung 3.18 zeigt beispielhaft den Ablauf einer ND-Plasmabehandlung.

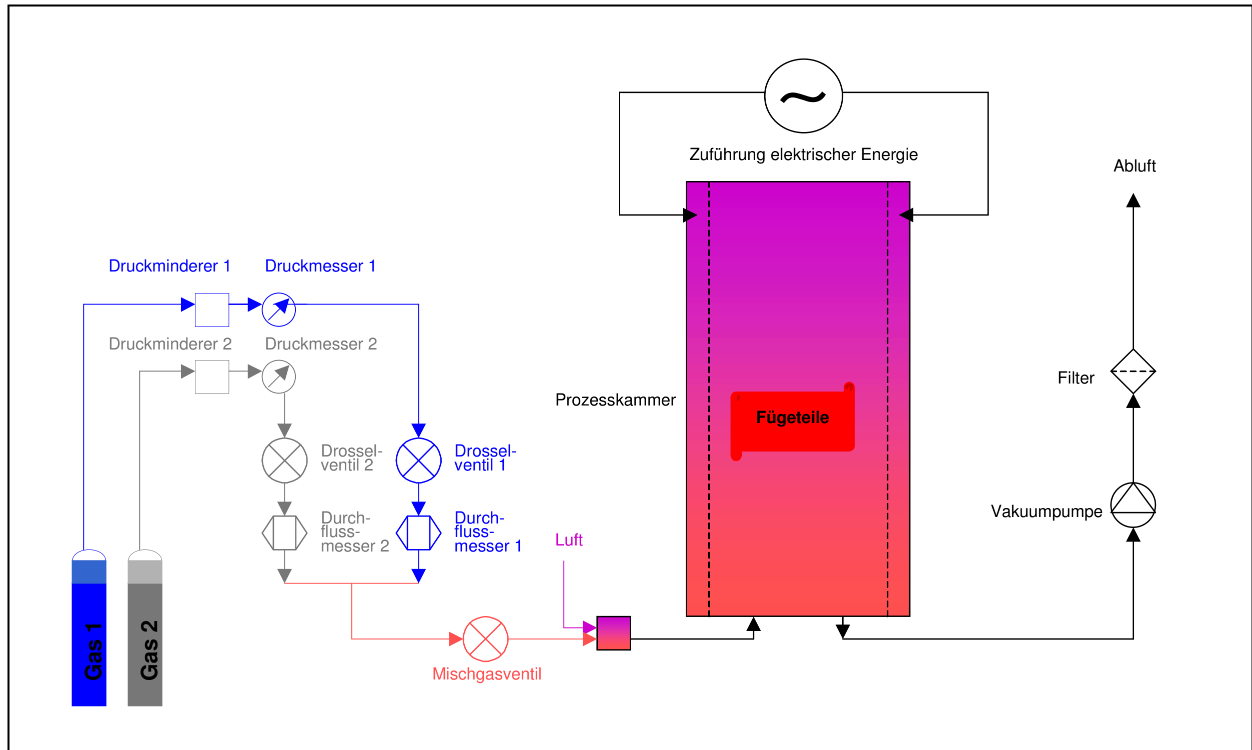


Abbildung 3.17: Schematischer Aufbau einer ND-Plasmaanlage

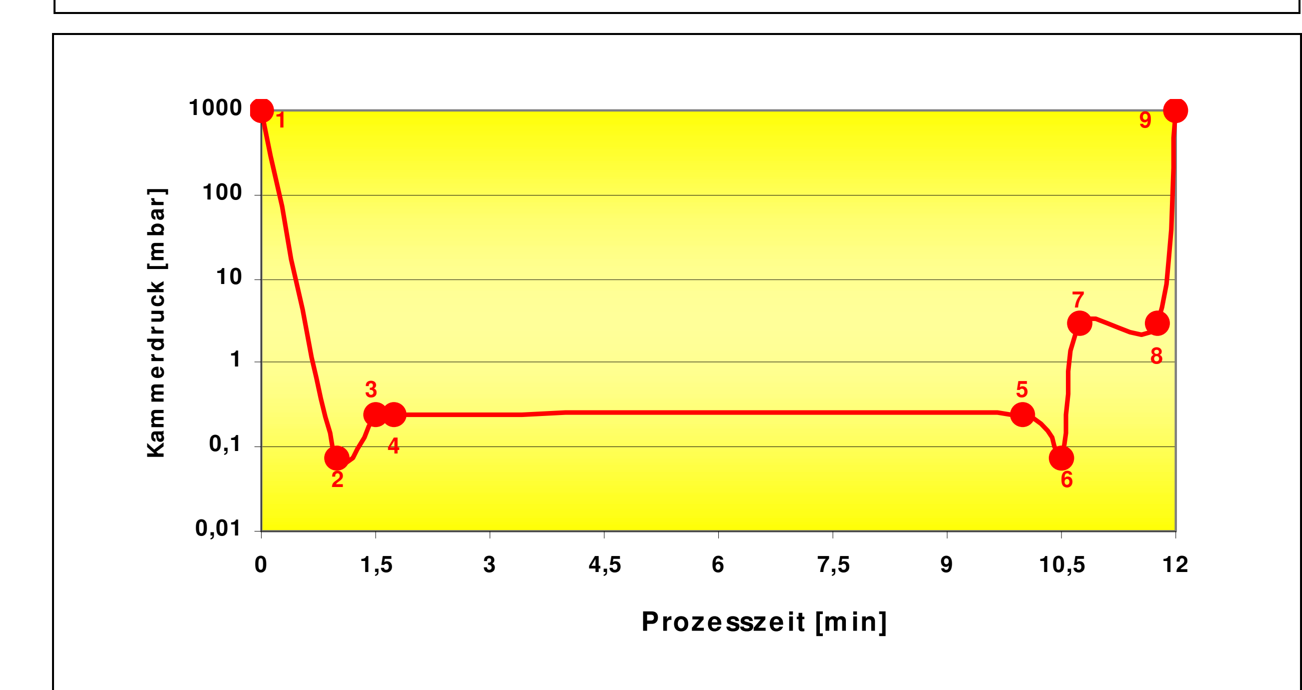


Abbildung 3.18: Schematischer Ablauf des Prozesses in einer ND-Plasmaanlage in Abhängigkeit vom Prozessdruck und der Zeit: **1** Evakuieren der Prozesskammer, **2** Einlass des Prozessgases, **3** Druckstabilisierung, **4** Einschalten der Energiezufuhr, **5** Ausschalten der Energiezufuhr, Sperren des Prozessgases, **6** Einschalten der Stickstoff- oder Luftspülung, **7** Auschalten der Stickstoff- oder Luftspülung, **8** Belüftung, **9** Entladen bzw. Beladen /4, S. 437/

Im Hinblick auf die Oberflächenvorbehandlung von Kunststoffen haben Sauerstoff- bzw. Sauerstoffgemisch- oder Luftplasmen eine besondere Bedeutung. Oxidationsreaktionen führen zur Bildung von Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxyl- und auch Peroxidgruppen an der Oberfläche. Diese funktionellen Gruppen verändern die Polarität an der Oberfläche und damit die Oberflächenenergie, was zu der gewünschten Verbesserung der Benetzungsverhältnisse und der Haftung führt. In der vorliegenden Arbeit wurde auch der Einfluss der Prozessgase besonders betrachtet.

3.4.3 Durchführung der Untersuchungen

Im folgenden Abschnitt werden die Ansatzpunkte und die Optimierungsschritte, die zur Erzielung eines optimalen Ergebnisses der Plasmavorbehandlung führten, im Einzelnen dargelegt.

3.4.3.1 Steuerung der internen Prozessparameter

Folgende Prozessparameter konnten an der eingesetzten Plasmaanlage beeinflusst werden:

- die Behandlungszeit (1 - ∝ sec),
- die eingesetzte Leistung (10 – 400 W),
- der Prozessdruck (0,01 – 3,5 mbar),
- das Prozessgas/ -gemisch (Es gab 2 Einlasskanäle für die zugeführten Medien (Prozessgase)).

(Die aufgeführten Prozessparameter wurden online während des Prozesses über einen Soll-Ist-Vergleich überwacht und es wurde gegebenenfalls nachgeregelt.)

Die Plasmabehandung stellt also einen Viel-Parameter-Prozess dar. Bevor die Optimierung im einzelnen behandelt wird, soll zunächst der Einfluss der vier wichtigsten Prozessparameter, wenn jeweils alle übrigen Größen konstant gehalten werden, im Hinblick auf die Klebflächenvorbehandlung von Polypropylen dargestellt werden.

3.4.3.1.1 Behandlungszeit

Die Behandlungszeit kennzeichnet die Einwirkdauer des Plasmas auf die vorzubehandelnde Substratoberfläche. Die Vorbehandlung von polymeren Oberflächen vor dem Verkleben erfordert Behandlungszeiten zwischen wenigen Sekunden bis z. B. zu 30 min bei Polyoxymethylen (POM) /123/, da POM im unbehandelten Zustand einen extrem schlechten Haftgrund bietet. Bei den meisten Anwendungen wird jedoch bereits nach 1 bis 3 min die gewünschte Modifikation der Substratoberfläche mit einer optimalen Benetzung mit dem Klebstoff erreicht.

Abbildung 3.19 zeigt den Einfluss der Behandlungszeit auf die Oberflächenenergieanteile bei Polypropylen. Die Kurven weisen im Bereich sehr kurzer Behandlungszeiten (< 30 sec) einen unregelmäßigen, nicht einheitlichen Verlauf auf. Dieser Bereich wird als „Einschwingverhalten“ beim Plasma-Prozess bezeichnet. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass erst die Ioni-

sierung der Prozessgase erfolgen muss, und dass sich das Plasma dann auf das gesamte Reaktorvolumen ausweitet. Es finden dann auch Rekombinationsprozesse statt.

Das Einschwingverhalten ist anlagenspezifisch. Aufgrund technischer Weiterentwicklungen konnte die Einschwingphase inzwischen auf Zeiten unter 10 sec reduziert werden. Bei dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewählten Polypropylen waren Behandlungszeiten zwischen 3 und 8 min von besonderem Interesse. Über solche Zeiten hinweg kann einerseits bereits eine sehr gleichmäßige und integrale Aktivierung erreicht werden, andererseits wachsen die Temperaturen während dieser Zeit nicht so stark an, dass die Polymeroberfläche zerstört würde.

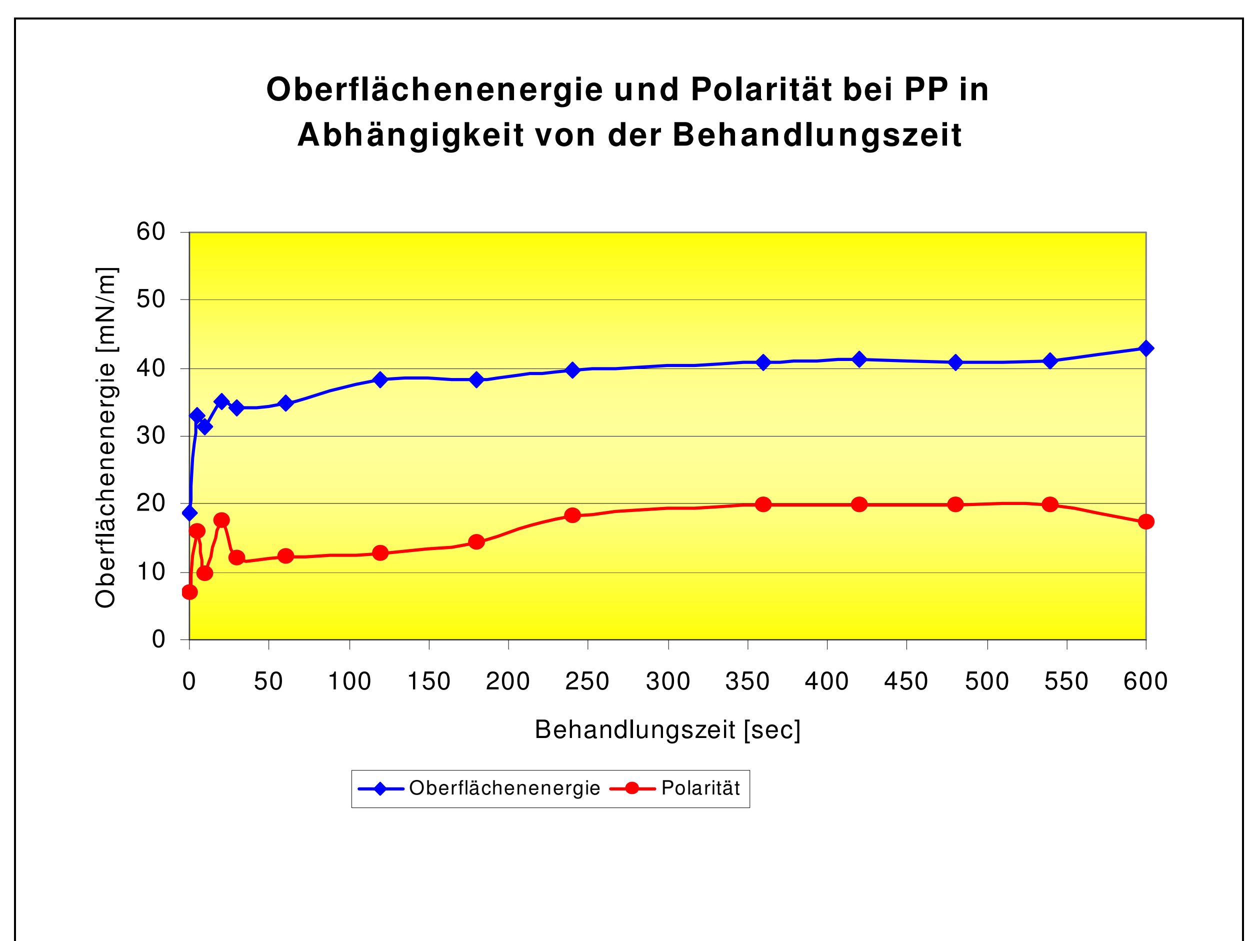


Abbildung 3.19: Einfluss der Behandlungszeit auf die Oberflächenenergie und Polarität bei PP (Prozessparameter des MW-Plasmas, Leistung: 250 W, Prozessdruck: 0,5 mbar, Prozessgas: O_2/Ar-Verh. 2/1)

Die Oberflächenenergie (blaue Kurve) zeigt als Funktion der Behandlungszeit einen asymptotischen Verlauf und strebt gegen einen maximalen, vom behandelten Kunststofftyp abhängigen Grenzwert. Dieser kann allein über eine Variation der Behandlungszeit nicht mehr weiter erhöht werden. Im Hinblick auf die Erzielung einer guten Verklebbarkeit ist es von Bedeutung, dass die gemessene Oberflächenenergie in einer ca. 6 minütigen Plasmabehandlung von nur 18 mN/m als Ausgangswert auf einen Wert von 43 mN/m erhöht, also mehr als verdoppelt werden konnte.

3.4.3.1.2 Bedeutung der eingesetzten Leistung

In **Abbildung 3.20** ist gezeigt, wie sich die Oberflächenenergie und die Polarität als Funktion der bei der Plasmabehandlung eingesetzten elektrischen Leistung verändern.

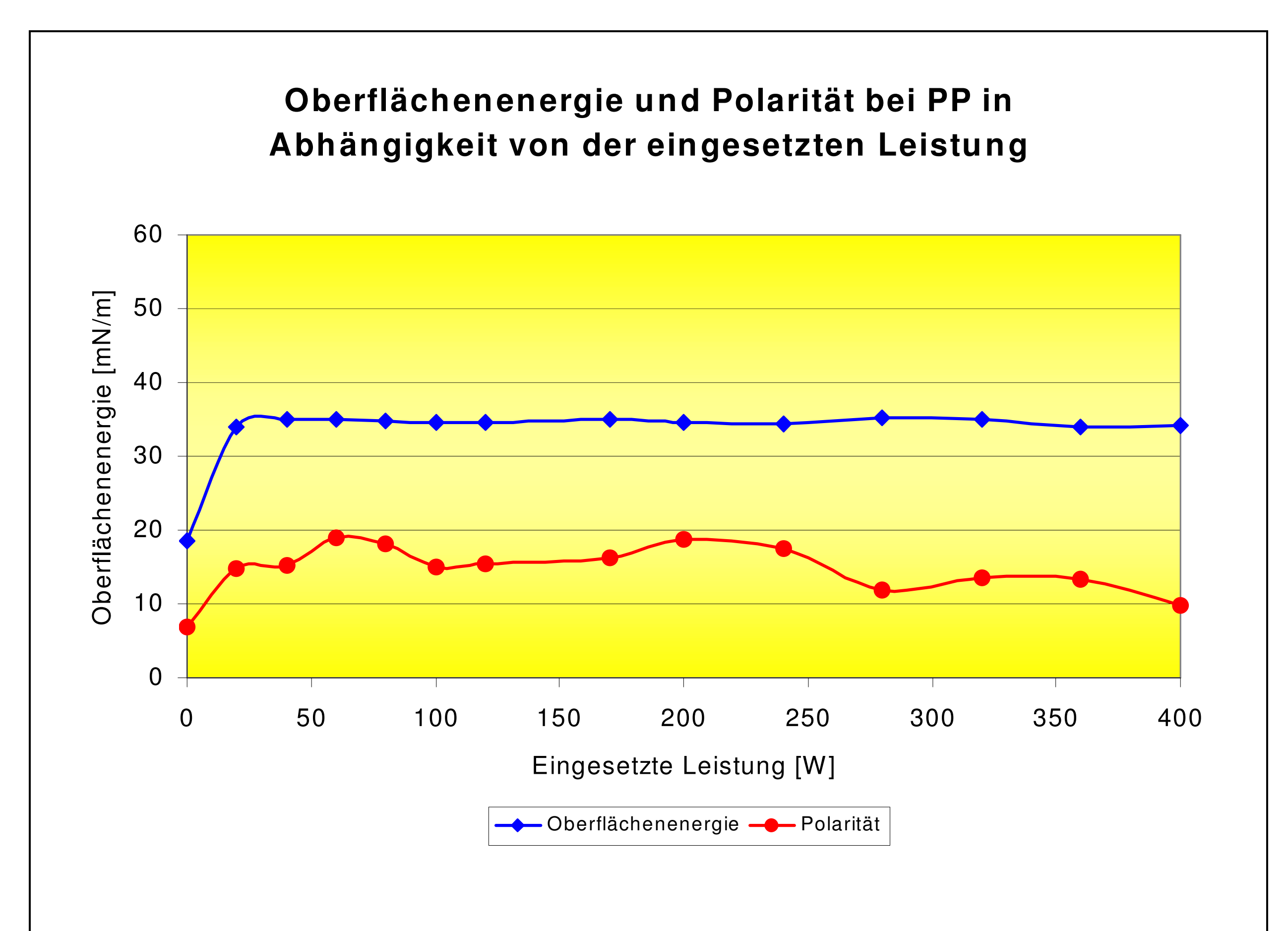


Abbildung 3.20: Einfluss der eingesetzten Energieleistung auf die Oberflächenenergie und Polarität bei PP (Prozessparameter des MW-Plasmas, Prozessdruck: 0,5 mbar, Behandlungszeit: 1 min, Prozessgas: O_2/Ar-Verh. 2/1)

Es ist zu erkennen, dass schon bei geringer eingesetzter Leistung (<50 W) ein erheblicher Anstieg der Polarität und der gesamten Oberflächenenergie erreicht werden kann. Es zeigte sich, dass eine weitere Leistungserhöhung bis maximal auf 400 W keine zusätzliche Erhöhung der Oberflächenenergie bewirkte, vorausgesetzt, dass alle übrigen Prozessparameter (Behandlungszeit: 1 min, Prozessdruck: 0,5 mbar, Prozessgasgemisch: Sauerstoff/Argon im Verhältnis 2:1) konstant gehalten wurden. **Abbildung 3.20** lässt erkennen, dass mit Steuerung der eingesetzten Leistung auch etwa eine Verdoppelung der Beträge der Oberflächenenergie und der Polarität erzielt werden kann. Interessant ist, dass die Polarität oberberhalb von 200 W sogar abnimmt. Dies weist darauf hin, dass sich die molekulare Struktur der Oberfläche des PP dadurch verändert. Unabhängig davon bleibt jedoch der Betrag der gesamten Oberflächenenergie gleich. Oberhalb von 200 W wird wahrscheinlich ein Teil der entstandenen funktionellen Gruppen wieder abgetragen und es bildet sich eine neustrukturierte Oberflächenschicht. Ein Nach-

weis der Richtigkeit dieser Annahme sollte in späteren Untersuchungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie durchgeführt werden.

3.4.3.1.3 Wirkung des Prozessdruckes

Abbildung 3.21 zeigt den Einfluss des Prozessdruckes auf die erzielbare Oberflächenenergie und Polarität bei PP. Es wird hier deutlich, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, einen insgesamt optimalen Prozessdruck fest zu legen. Hier ist von Bedeutung, welcher Kunststofftyp vorzubehandeln ist, ebenso wie die anderen Prozessparameter eingestellt werden /Gl06, Gl07/. Grundsätzlich verkürzen hohe Prozessdrücke (> 1 mbar) auch wegen der geringeren Evakuierungsdauer die gesamte Zykluszeit, sie erhöhen jedoch auch die Prozesskosten, weil die Reaktionsgase stetig aus der Reaktorkammer abgesaugt werden müssen.

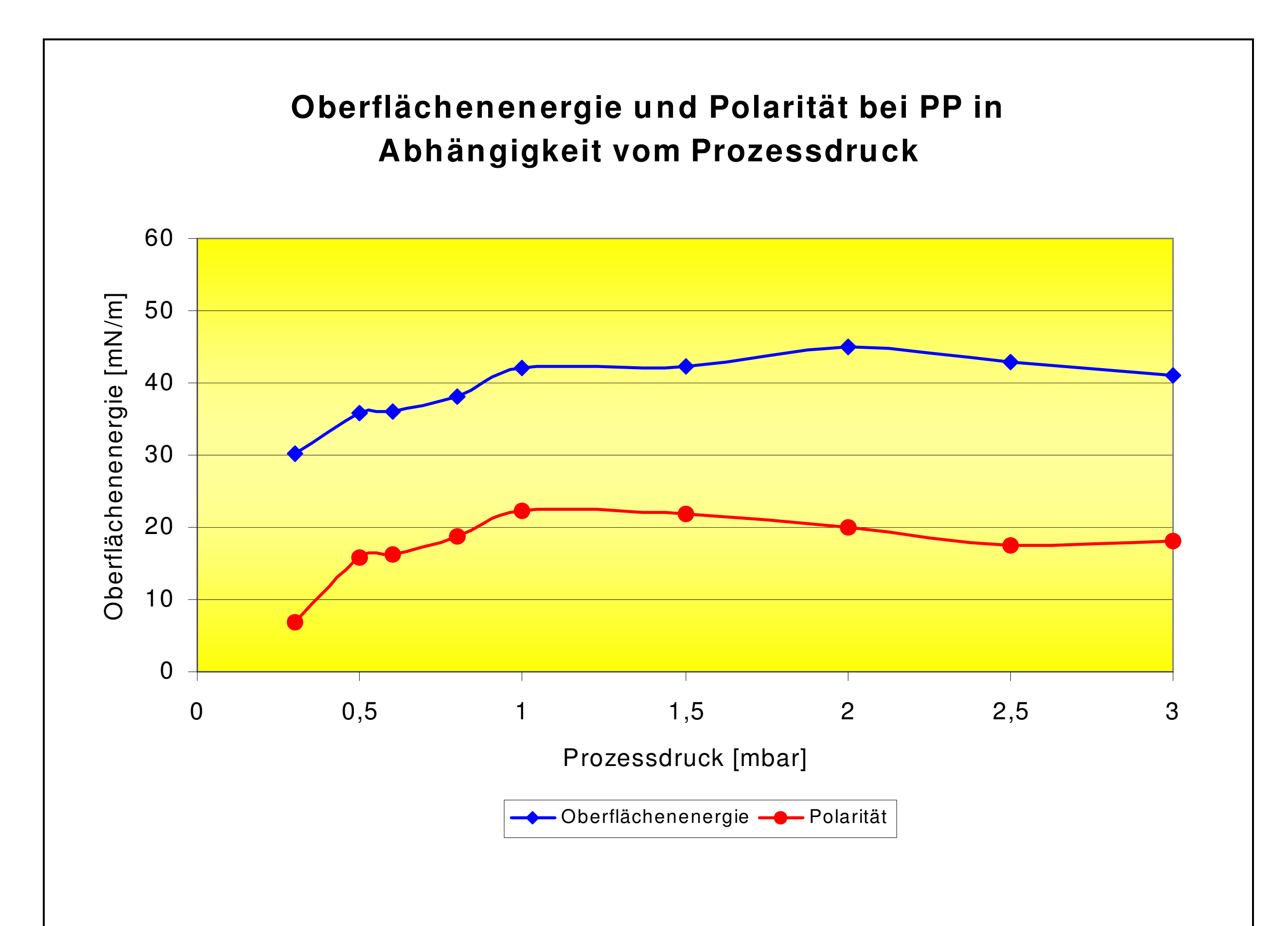


Abbildung 3.21: Einfluss des Prozessdruckes auf die Oberflächenenergie und Polarität bei PP (Prozessparameter des MW-Plasmas, Leistung: 250 W, Behandlungszeit: 1 min, Prozessgas: O_2/Ar-Verh. 2/1)

Der Kurvenverlauf in **Abbildung 3.21** zeigt weiterhin auch, dass bei einer Steuerung des Prozessdruckes auf ca. 2 mbar mehr als eine Verdoppelung des Oberflächenenergiebetrages erzielt wurde. Die Polarität fiel jedoch oberhalb ca. 1 mbar wieder kontinuierlich ab. Dies weist

darauf hin, dass auch der Prozessdruck mehr oder weniger starke molekulare Veränderungen an der Substratoberfläche bewirken kann.

Generell zeigen die Kurvenverläufe in **Abbildung 3.21**, dass über den Prozessdruck allein eine Optimierung der Plasmabehandlung nicht möglich ist.

3.4.3.1.4 Prozessgas bzw. Gasgemisch

Die Wahl der Zusammensetzung des eingesetzenden Prozessgases hat einen signifikanten Einfluss auf die Plasmachemie während der Behandlung und damit auch einen besonderen Einfluss auf den Erfolg oder Nichterfolg der Plasmabehandlung. **Abbildung 3.22** zeigt, dass mit einem reinen Sauerstoffplasma die Polarität einer PP-Oberfläche deutlich stärker erhöht werden kann, als mit einem Argonplasma. Die Erhöhung der Polaritätswerte, die mit einem Argonplasma bei kurzen Behandlungszeiten (< 30 sec) erreicht werden kann, lässt sich mit dem Restsauerstoffgehalt (Luft) innerhalb des Reaktors zu Beginn der Plasmabehandlung erklären.

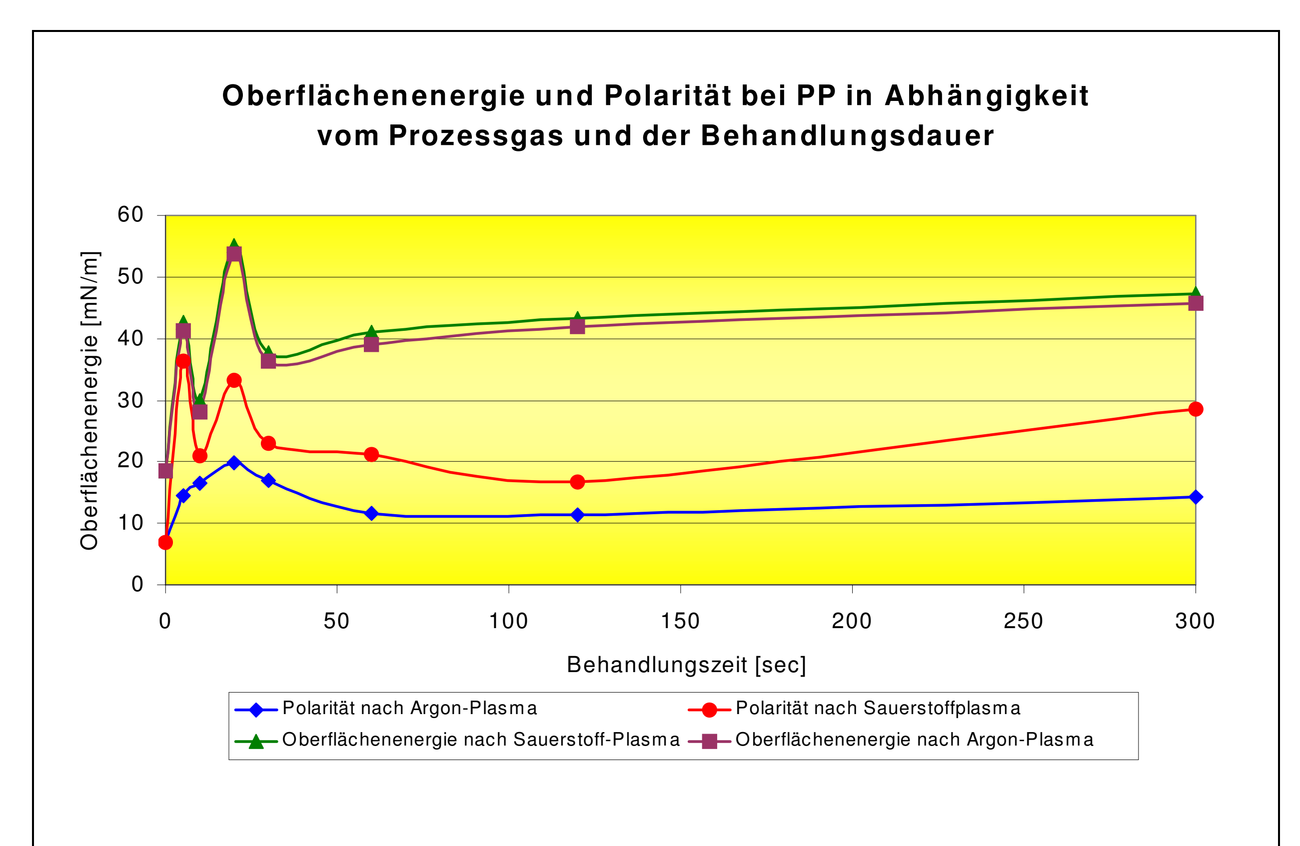


Abbildung 3.22: Einfluss der Art des Prozessgases auf die Oberflächenenergie und Polarität in Abhängigkeit von der Behandlungszeit bei PP (Prozessparameter des MW-Plasmas, Leistung: 100 W, Prozessdruck: 0,5 mbar)

In der Praxis werden als Prozessgase Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase (z. B. Argon), Wasserstoff oder auch fluorhaltige Verbindungen sowie Gasgemische eingesetzt. Bei sehr vielen Anwendungen ist jedoch der Einsatz des umweltfreundlichen Sauerstoffs – gegebenenfalls auch einfacher Luft – schon ausreichend, um an unpolaren Polymeroberflächen Oberflächenzu-

stände und Oberflächenenergiewerte zu erzielen, die zu einer guten Haftung bei der Verklebung führen.

Nach der Behandlung der internen Prozessparameter soll im Folgenden auf die *externen* Prozessparameter und ihre Bedeutung eingegangen werden, da auch sie zum Erfolg einer Plasmabehandlung beitragen.

3.4.3.2 Externe Prozessparameter

Die externen Prozessparameter sind Einflussgrößen, die sich überwiegend aus der Produktion ergeben. Sie müssen also schon bei der Planung der Produktionsabläufe mit berücksichtigt werden. Es ist zudem sicherzustellen, dass diese Parameter später innerhalb der Produktionskette innerhalb eines hinreichend engen Toleranzbereiches gehalten werden können. Dies betrifft den Plasmaprozess selbst, die Konditionierung vor der Plasmabehandlung, aber auch die Klebstoffapplikation nach Abschluss der gesamten Klebflächenvorbehandlung. Ebenso müssen die Laborbedingungen eine hinreichende qualitative Konstanz aufweisen.

Weil bei modernen Produktionsabläufen die Lagerbestände so gering wie möglich gehalten werden, können je nach den Transportbedingungen chargenweise unterschiedlich konditionierte Vorprodukte in den Fertigungsablauf gelangen. Klimaschwankungen (Sommer / Winter) spielen hier eine Rolle, aber auch die Einwirkung von Betriebshilfsmittelnebel in großen Produktionshallen. Weiterhin kann die Liegezeit als Folge von Stör- und Stillstandszeiten unregelmäßig groß sein. Die Produktionsauslastung und damit z. B. der Beladungsgrad der Plasmakammer kann ebenfalls schwanken.

3.4.3.2.1 Einfluss des Beladungsgrades der Prozesskammer

Mit Auslastung bzw. dem Beladungsgrad einer Prozesskammer wird die Anzahl bzw. das Oberflächen- / Volumenverhältnis der pro Behandlungszyklus vorzubehandelnden Bauteile im Vergleich zum gesammten Kammervolumen näher bezeichnet. Der Beladungsgrad kann je nach der Auslastung der Produktion oder bei unterschiedlich großen Bauteilen variieren und muss daher berücksichtigt werden.

In **Abbildung 3.23** und **Abbildung 3.24** ist der Einfluss des Beladungsgrades auf die erzielbare Oberflächenenergie und Polarität bei PP- und PP/EPDM-Oberflächen gezeigt.

Während die Oberflächenenergie mit zunehmendem Beladungsgrad weiter leicht ansteigt, fällt die Polarität mit der Anzahl der pro Vorbehandlungszyklus im Reaktor befindlichen Prüfkörper stark ab. Für dieses Phänomen gibt es jedoch bis heute noch keine befriedigende Erklärung. Eine mögliche Erklärung wäre, dass Flächenteile der Proben aufgrund ungünstiger örtlicher Lage im Reaktor oder dadurch, dass Proben übereinanderliegen und vom Plasma nicht in der gleichen Weise erreicht werden. Dies zeigen bei höherem Beladungsgrad die Kurvenverläufe in **Abbildung 3.23** und **Abbildung 3.24** aber nicht unmittelbar an, da die Oberflächenenergie und die Polarität unabhängig von der Lage in der Plasmakammer bestimmt und Mittelwerte gebildet wurden. Zur weiteren Klärung müsste auch die Lage der Proben im Plasmareaktor mit erfasst werden.

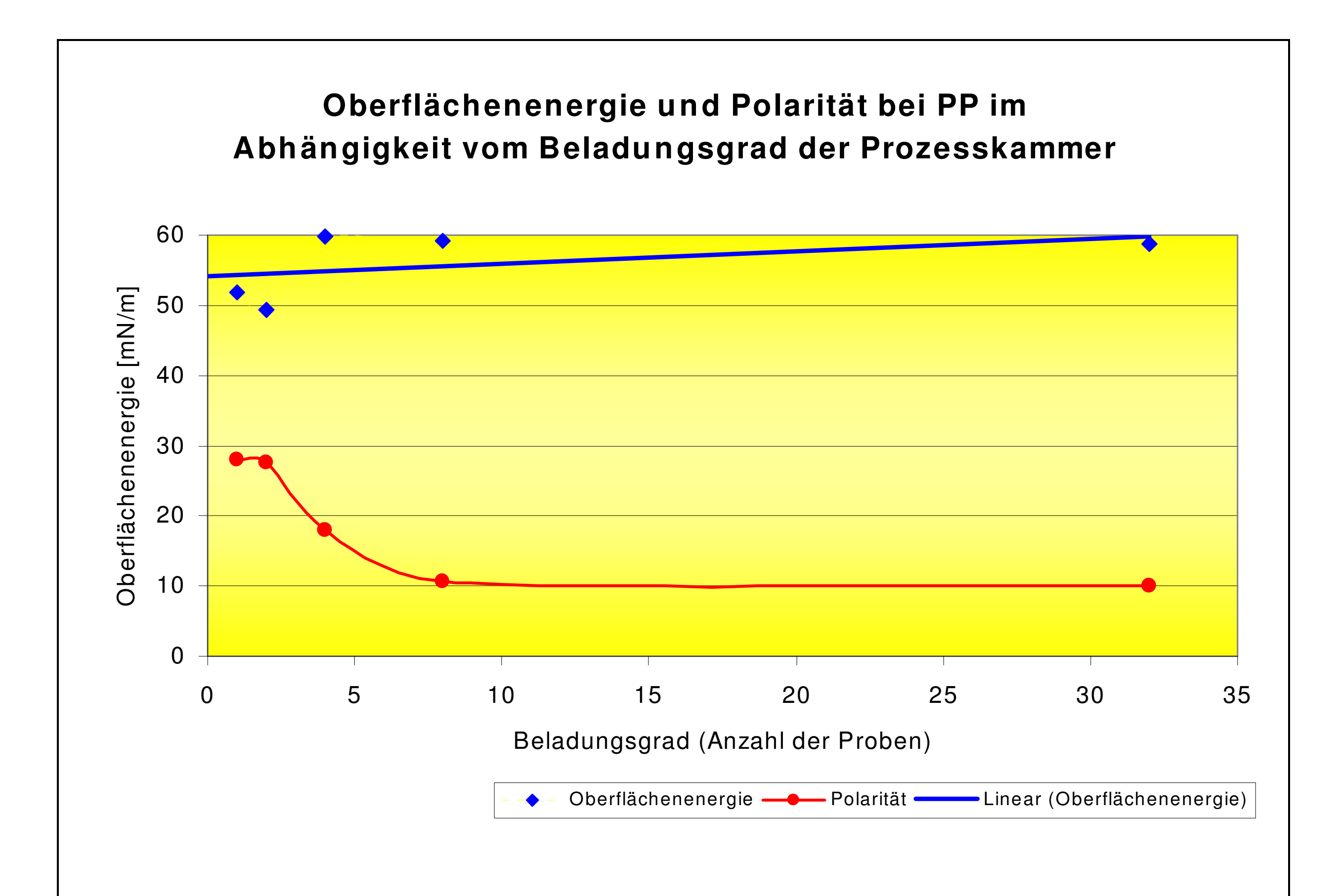


Abbildung 3.23: Einfluss des Beladungsgrades der Prozesskammer auf die Höhe der Oberflächenenergie und Polarität bei PP (Eingestellte interne Prozessparameter bei der Plasmabehandlung: Leistung: 150 W, Behandlungszeit: 6 min, Prozessdruck: 2,0 mbar, Prozessgas: 100% Sauerstoff, Proben: spritzgegossene Platten 20x20x3 mm)

Ein Problem stellt auch dar, dass neue Vorbehandlungsprozesse oft aus Zeit- und Kostengründen nur mit einer geringen Anzahl von Teilen durchgeführt wird und man geht rein empirisch vor. Nach der Produktionsfreigabe wird dann die Plasmaanlage mit voller Kapazität (also hohem Beladungsgrad) gefahren. Überprüft man dann zur Qualitätssicherung allein die Höhe der Oberflächenenergie mittels Testtinten und nicht auch die Polarität, können wegen verschiedener Polarität unbefriedigende Haftungsergebnisse erzielt werden.

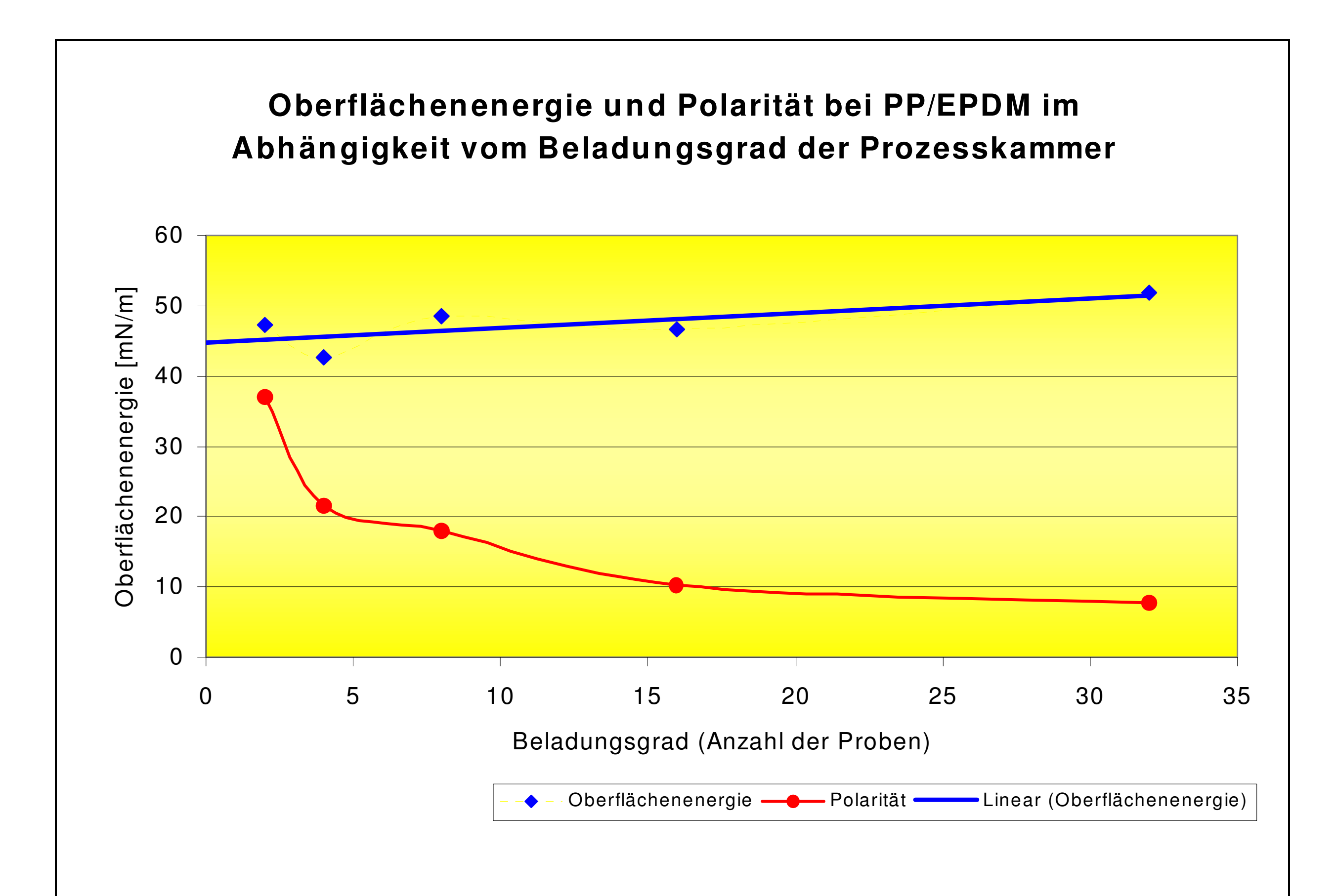


Abbildung 3.24: Einfluss des Beladungsgrades der Prozesskammer auf die Höhe der Oberflächenenergie und Polarität bei PP/EPDM (Eingestellte interne Prozessparameter der Plasmabehandlung: Leistung: 250 W, Behandlungszeit: 30 sec, Prozessdruck: 2,0 mbar, Prozessgas: 100% Sauerstoff, Proben: spritzgegossene Platten 20x20x3 mm)

3.4.3.2.2 Liegezeit nach einer Plasmavorbehandlung

Mit Liegezeit bezeichnet man die Dauer zwischen dem Ende einer Plasmavorbehandlung und der Klebstoffapplikation. Die Liegezeit kann bei kurzen Handlings- und Transportzeiten im Bereich von wenigen Minuten liegen. Nach Störfällen oder bei Stillstand der Produktion z. B. am Wochenende oder während Betriebsferien kann die Liegezeit auf Stunden, Tage und Wochen anwachsen.

Abbildung 3.25 zeigt den Einfluss der Liegezeit auf die Polarität (rote Kurve) und die in Experimenten bestimmte Scherfestigkeit bei PBT, das mit lösungsmittelfreien 2K-PUR- (schwarze Kurve) bzw. 2K-EP-Klebstoffen (braune Kurve) verklebt wurde. Während die Polarität innerhalb einer Liegezeit von 28 Tagen von anfänglich ca. 50 mN/m auf etwa 30 mN/m abfiel, ist zu erkennen, dass sich die Scherfestigkeit weitgehend unabhängig von der Liegezeit verhielt. Die PBT-Oberflächen ließen sich auch nach einer 4-wöchigen Liegezeit verkleben. Die Probenabmessungen betrugen 20x20x3 mm. Die Proben waren flächig miteinander verklebt. Die Scherfestigkeitsprüfung erfolgte im Druck-Scher-Versuch (vgl. Kapitel 3.5 und Kapitel 3.6).

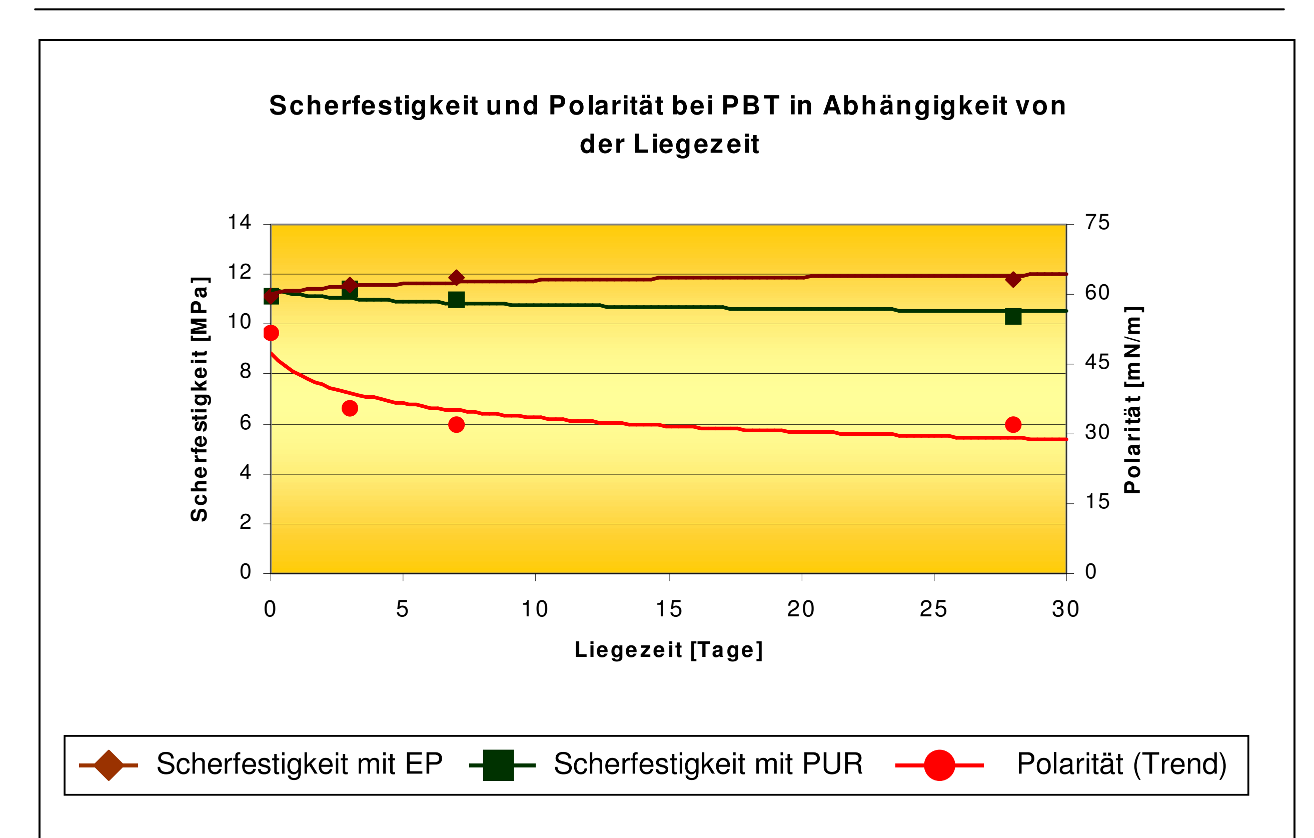


Abbildung 3.25: Einfluss der Liegezeit auf die Polarität nach MW-Plasmabehandlung bei PBT (Eingestellte interne Prozessparameter bei der Plasmabehandlung: Leistung: 300 W, Behandlungszeit: 4 min, Prozessdruck: 0,5 mbar, Prozessgas: 100% Sauerstoff) und deren Auswirkung auf die Scherfestigkeit verklebter Probekörper

Im Unterschied zu PBT war die bei PP-Proben gemessene Scherfestigkeit stärker von der Liegezeit abhängig. Nach einer Liegezeit von nur 7 Tagen wurde bereits ein deutlicher Abfall der Scherfestigkeit um 25 – 30 % beobachtet. Mit zunehmender Liegezeit fiel die Scherfestigkeit dann noch weiter ab (vgl. **Abbildung 3.26**).

3.4.3.2.3 Positionierung der Vorbehandlung innerhalb von Produktionsketten

Die Bedeutung der Platzierung der Plasmavorbehandlungsstation innerhalb des gesamten Produktionsablaufes (technologische Fertigungslinie) war Gegenstand mehrerer experimenteller Untersuchungen an unterschiedlichen Werkstoff-/Klebstoff-Kombinationen.

Aus der Vielzahl der Ergebnisse soll hier ein aus der Praxis bekanntes, technisch interessantes Beispiel angeführt werden, weil hier die Zusammenhänge besonders deutlich wurden. Das Beispiel stammt aus der Elektrotechnik und betrifft das Vergießen einer aus verschiedenen Werkstoffen (Metall/Polymer, in diesem Fall PPE/SB) motierten Baugruppe mit EP-Harz zum Schutz gegen Eindringen von Feuchtigkeit, d. h. die Grenzschicht EP-Harz/Polymer muss einerseits strukturell sehr stabil sein, andererseits an der Phasengrenze EP-Harz/Polymer eine

so dichte Wechselwirkung existieren, dass keine Fremdmoleküle (Wasser oder Gase) eindringen können.

Um einen optimalen Verguss der Baugruppe, also eine gute Haftung des Epoxidharzes trotz unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Werkstoffe zu erreichen, muss die fertigmontierte Baugruppe langsam auf die Vergusstemperatur aufgeheizt werden.

Die Positionierung der Plasmavorbehandlung im Fertigungsprozess hat entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung einer optimalen Grenzschicht. Findet die Plasmavorbehnadlung vor der Aufheizung der Baugruppe statt, tritt kaum ein Haftungseffekt auf (vgl. **Abbildung 3.27**).

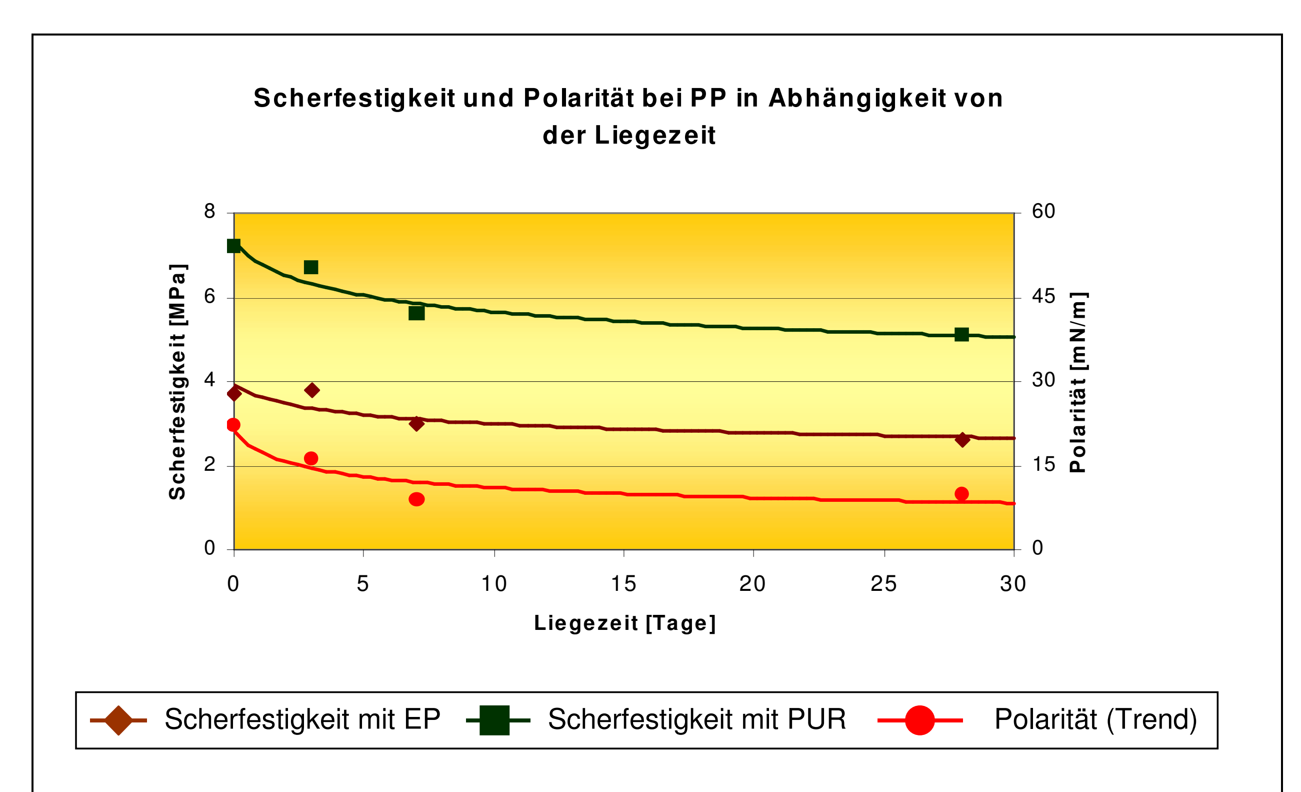


Abbildung 3.26: Einfluss der Liegezeit auf die Veränderung der Polarität nach einer MW-Plasmabehandlung bei PP (Eingestellte interne Prozessparameter bei der Plasmabehandlung: Leistung: 250 W, Behandlungszeit: 4 min, Prozessdruck: 1,11 mbar, Prozessgas: 100% Sauerstoff) und deren Auswirkung auf die Scherfestigkeit verklebter Probekörper

Findet die Plasmavorbehandlung jedoch unmittelbar vor dem Verguss statt, bleibt die während der nun vor die Plasmabehandlung gelegten Aufheizung erreichte Vergusstemperatur während des Plasmaprozesses, die mit den gleichen Prozessparametern wie zuvor durchgeführt wurde, erhalten. Gleichzeitig wird die Liegezeit minimiert und die zur Erzielung einer „optimalen“ Haftung erforderliche hohe Polarität blieb weitgehend gleich groß.

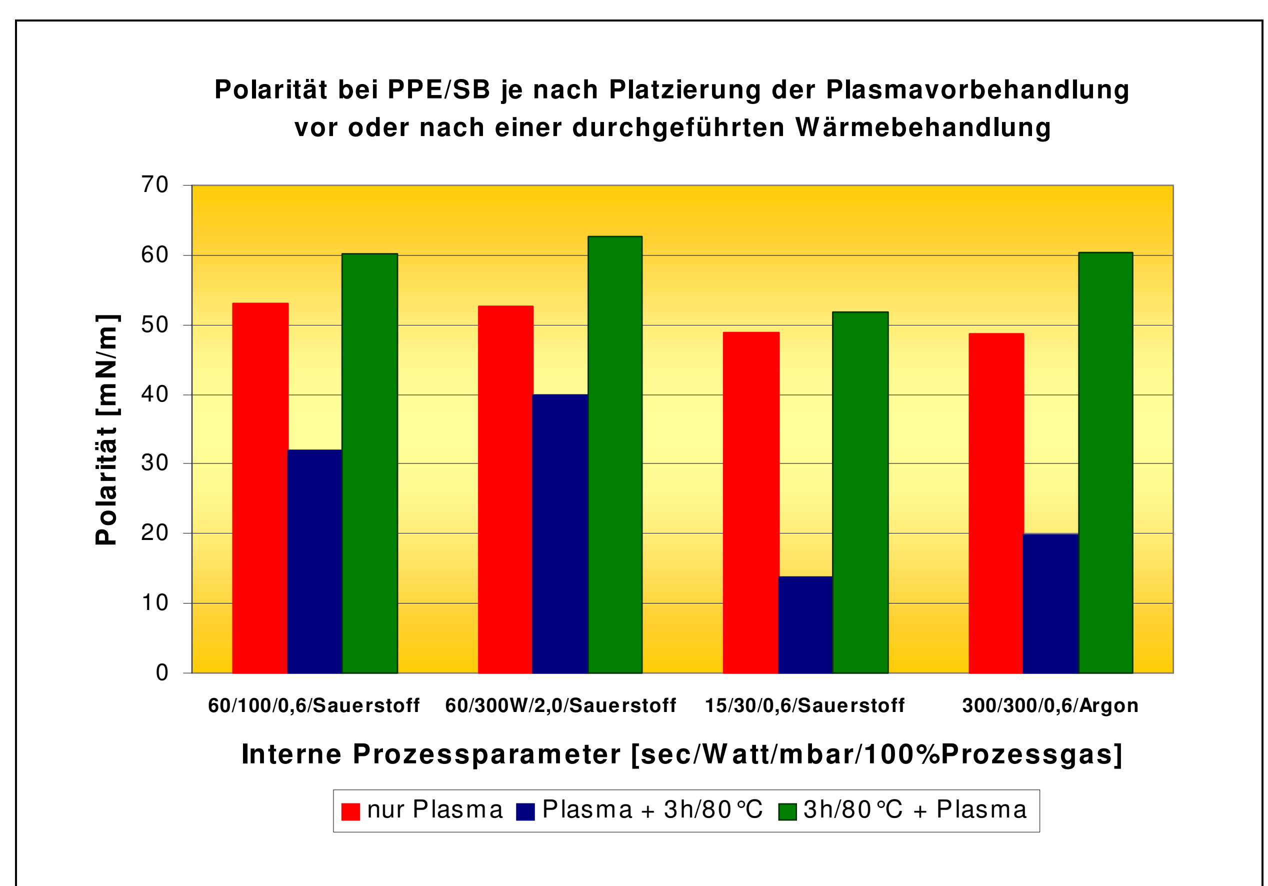


Abbildung 3.27: Einfluss der Platzierung der Plasmavorbehandlung innerhalb einer Produktion auf die Polarität von PPE/SB

3.4.4 Optimierung der internen Prozessparameter

Zur Erzielung einer hohen Effizienz durch eine Plasmavorbehandlung ist das Zusammenwirken der vier internen Prozessparameter entscheidend. Es ist jedoch, wie bereits früher dargelegt, nicht möglich, die durch mehrere Parameter erzielbare Wirkung mit einer linearen Überlagerung der Wirkung der einzelnen Parameter zu erreichen. Zudem hat die gewählte Plasmaanlage (das Anlagendesign) einen Einfluss. Ein einfaches Scale up von kleineren Versuchsanlagen auf große Produktionsanlagen ist ebenso nicht durch eine einfache Extrapolation möglich.

Aus diesen Gründen wurde eine besondere *Optimierungsstrategie* entwickelt, mit der die für einen speziellen Anwendungsfall optimalen Werte der Prozessparameter (Behandlungszeit, eingesetzte Leistung, Prozessdruck, Prozessgas) innerhalb kurzer Zeit gefunden werden können. Die Optimierungsstrategie kann auch unabhängig vom Typ und der Größe einer Plasmaanlage eingesetzt werden.

Die Strategie sollte es zudem ermöglichen, anwendungsspezifische Eingriffe zu berücksichtigen. So sollten anlagenbedingte Prozessgrenzen, die geforderte Zykluszeit, das Langzeitverhalten in Abhängigkeit vom Gasgemisch sowie Erfahrungswerte über das Verhalten bestimmter Kunststofftypen unter Plasmaeinwirkung in die Analyse mit eingehen können, ebenso externe Einflussgrößen, wie der Beladungsgrad und das Kammervolumen.

Die entwickelte Optimierungsstrategie ist eine *Gradientenmethode* /124/, die auf wenigen experimentellen Schritten aufbaut und mit Recheneinsatz die jeweils nachfolgenden experimentellen Schritte plant. Ein Nachteil von Optimierungsstrategien wie der hier betrachteten Gradientenstrategie ist jedoch, dass im Qualitätsraum und Prozesskennfeld zwar lokale Maxima gefunden werden, jedoch nicht sicher das globale Maximum. Man muss also unter Umständen auch auf empirischem Wege eingreifen.

Versucht man diese Beschränkung durch den Einsatz einer globalen Optimierungsstrategie zu überwinden, sind auch bei einer geringeren Anzahl wählbarer Parameter als hier bereits zahlreiche experimentelle Schritte erforderlich. So wären z. B. bei vier Parametern, wenn diese in 10-prozentigen Teilschritten variiert würden, bereits 10^4 Versuche notwendig.

Eine lokale Suchmethode ist daher erheblich praktischer, besonders wenn aus der Erfahrung heraus bereits sinnvolle Startgrößen vorgegeben werden können.

Anwendung der extrapolierenden Gradientenstrategie

Bei Anwendung der Gradientenstrategie werden als Anfangseinstellung Prozessparameter gewählt, die sich an vorliegenden Erfahrungswerten orientieren. Diese Anfangseinstellung führt beim Ablaufen des Prozesses zu einer bestimmten Oberflächenenergie bzw. Polarität, die mit der oben beschriebenen Randwinkelmessmethode relativ schnell bestimmbar sind. Jede anschließend vorgenommene Parametervariation ausgehend von derselben Anfangseinstellung, hat nun eine mehr oder weniger starke Veränderung des Prozessergebnisses zur Folge. Mit der Gradientenstrategie wird nun diejenige Richtung gefunden, in der die Änderung der Prozessparameter am zügigsten in Richtung des angestrebten Ziels führt. Man muss allerdings die gewählte Schrittweite bei jedem Parameter beachten, um nicht über das Ziel hinaus zu gehen. Andererseits sollen zu viele Einzelschritte bis zum Erreichen des Optimums vermieden werden.

Die Richtung mit der schnellsten Verbesserung des Prozessergebnisses (stärkster „*Gradient*“) wird also aus einer Reihe von Einzelversuchen ermittelt, bei denen jeweils nur ein einzelner Prozessparameter um eine zunächst vorgegebene, und im Laufe der Optimierung gegebenenfalls angepasste Schrittweite variiert wird. Die Veränderung des Prozessergebnisses als Folge der Einzelvariationen wird ausgewertet. Um den Gradienten zu finden, wird die Wirkung der Variation jedes einzelnen Parameters im Hinblick auf die Gesamtheit der Einzelwirkungen gewichtet. Die *Qualitätsfunktion* /Gl15/ gibt nun die Veränderung des Abstandes des jeweils erreichten Wertes der Oberflächenenergie / der Polarität vom Zielwert an.

Ausgehend von der Anfangseinstellung (Startpunkt) führt eine Verbesserung des Prozessergebnisses zu einem positiven und eine Verschlechterung zu einem negativen Vorzeichen. Mit dem Vorzeichen und dem jeweiligen Gewichtungsfaktor ergibt sich ein Betrag der Qualitätsfunktion. Die Größe dieses Betrages ist dann entscheidend für die Wahl und die Variation der Prozessparameter im nächsten Optimierungsschritt.

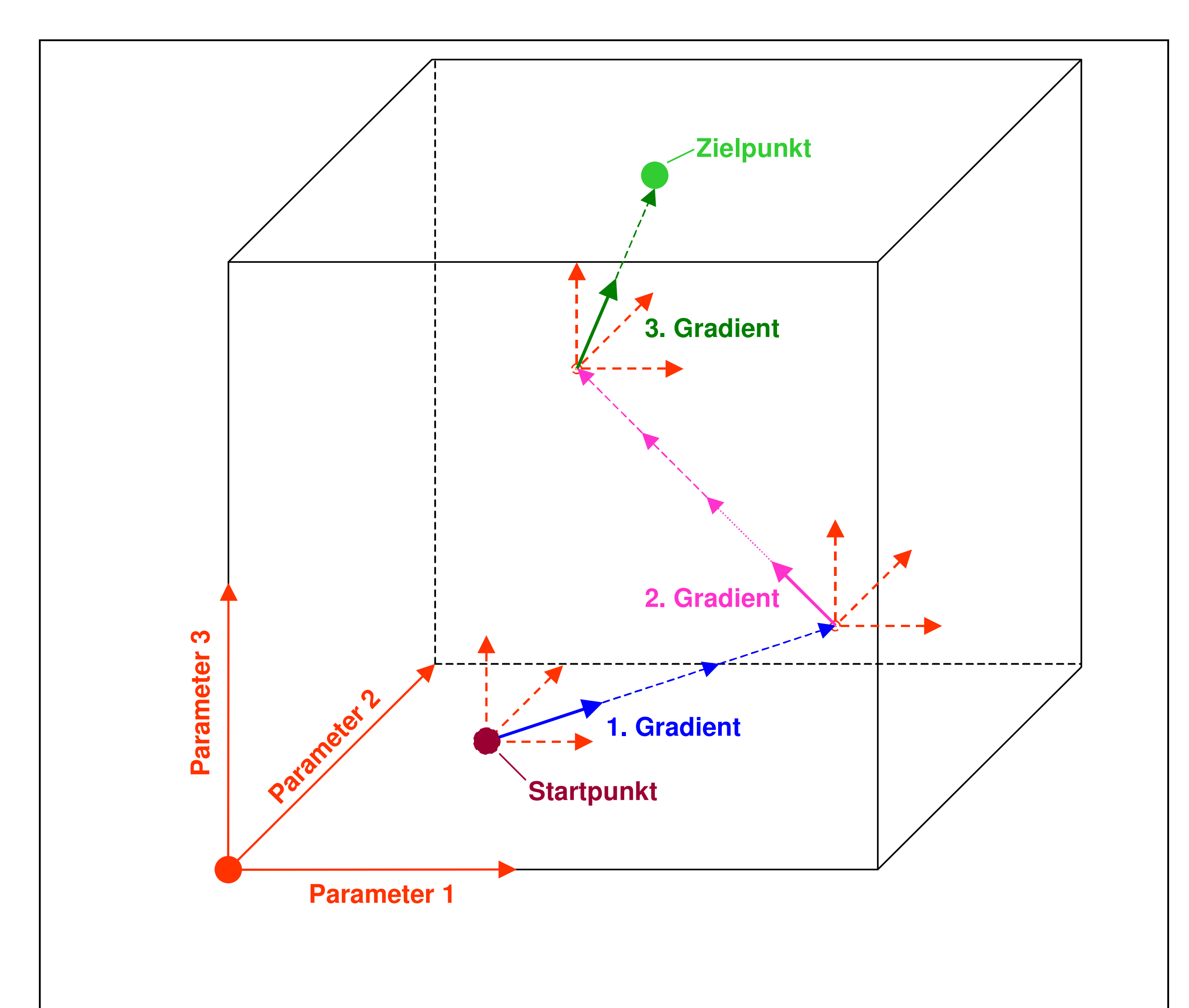


Abbildung 3.28: Extrapolierende Gradientenstrategie: schematischer Suchweg im 3-dimensionalen Parameterraum

Die dargestellte Strategie erfordert einen verhältnismäßig hohen Aufwand, wenn der Gradient in jedem neuen Prozesspunkt neu ermittelt werden muss. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Zugrundelegung des einmal gefundenen Gradienten bei den nächst folgenden Optimierungsschritten meist zu einer weiteren Verbesserung der Qualitätsfunktion führt. Im Idealfall muss daher die Ermittlung des Gradienten nur am Anfang und in der näheren Umgebung des Zielwertes erfolgen (vgl. **Abbildung 3.28**). Kriterien für das Erreichen eines Optimums sind, wenn entweder der Zielwert im Rahmen der Messungenauigkeit (± 1,5 mN/m) erreicht wurde (1. Abbruchkriterium) oder, wenn die Qualitätsfunktion im Rahmen der Messungenauigkeit nicht mehr verbessert wird (2. Abbruchkriterium).

Die beschriebene Optimierungsstrategie wurde mit dem Ziel, bestimmte vorgegebene Werte der Oberflächenenergie bzw. der Polarität zu erreichen, bei verschiedenen Kunststoffen eingesetzt /Gl15, Gl23, Gl24, Gl28, Gl30/. Außerdem wurden für diese Kunststoffe die

Prozessgrenzen, also die maximal mögliche Aktivierung mit dem eingesetzten Plasmaprozessor ermittelt.

Nachfolgend ist für Polypropylen je ein Beispiel für die Optimierung im Hinblick auf eine vorgegebene Oberflächenenergie (**Abbildung 3.29**), sowie im Hinblick auf eine vorgegebene Polarität (**Abbildung 3.30**) gegeben.

Beispiel für die Optimierung der Plasmavorbehandlung bei PP im Hinblick auf das Erreichen einer Oberflächenenergie von 60 mN/m

lfd. Schritt-Nr.: Zielwert für die Oberflächenenergie: 60 +/- 1,5 mN/m

Startpunkt der internen Prozessparameter:

Behandlungszeit t = 1 min
Eingesetzte MW-Leistung: E = 100 W
Prozessdruck: p = 0,43 mbar
Gasgemischanteil X1 (Sauerstoff) = 40
Gasgemischanteil X2 (Argon) = 20

1. Prozessergebnis (Oberflächenenergie) am Startpunkt: 44,64 mN/m

Variation der einzelnen Parameter zur Bestimmung des 1. Gradienten:

	gewählte Schrittweite:	Prozessergebnis (Oberflächenenergie):	Berechnete Schrittweite:
2.	t = - 0,5 min	44,59 mN/m	t = + 1 min
3.	E = - 30 W	43,93 mN/m	E = + 65 W
4.	X1 = + 10	50,69 mN/m	X1 = + 12,5
5.	X2 = + 10	41,68 mN/m	X2 = - 24 *)

*) da die berechnete Schrittweite für X2 nicht möglich ist, wird X2 gleich 0 gesetzt

6. Prozessergebnis (Oberflächenenergie) nach Einsatz des 1. Gradienten: 51,86 mn/m

7. Prozessergebnis (Oberflächenenergie) nach wiederholtem Einsatz des 1. Gradienten: **59,54 mN/m**

Der Zielwert wurde nach 7 Prozess-Einstellungen erreicht !

Die Endeinstellung der internen Prozessparameter betrug:
t = 3 min
E = 230 W
X1 = 65
p = 0,95 mbar

Erläuterung: X1, X2 sind Einstellungen der Gaszuflussventile [arab. units]

Abbildung 3.29: Prozessoptimierung bei PP im Hinblick auf das Erreichen einer vorgegebenen Oberflächenenergie von 60 mN/m

Wie **Abbildung 3.30** zeigt, wurden zur gezielten Einstellung einer Polarität (40 mN/m) bei PP insgesamt 10 experimentelle Versuche benötigt. Mit der Ausgangseinstellung (Startpunkt in **Abbildung 3.28**) für die internen Prozessparameter wurde im ersten Versuch als Prozessergebnis eine Polarität von 21,81 mN/m erreicht. Nach der Einzelvariation der internen Prozessparameter (2. – 5. Versuch) wurde mit dem ersten ermittelten Gradienten (6. Versuch) der Zielwert mit einer Polarität von 43,51 mN/m überschritten. Mit einer Halbierung der Schrittweiten bei allen vier internen Prozessparameter, jedoch bei Beibehaltung der Richtung (Vorzeichen) des Gradienten, konnte im 7. Versuch eine Polarität von 38,15 mN/m erreicht werden. An dieser

Stelle wurde ein zweiter Gradient bestimmt (8. + 9. Versuch). Dabei wurden die Einstellungen für die Behandlungszeit mit t = 2,25 min und für die eingesetzte MW-Leistung mit 210 W konstant gehalten, während die Schrittweiten für die Prozessgasgemischanteile $X_{Sauerstoff}$ und X_{Argon} noch einmal halbiert wurden. Mit dem so ermittelten zweiten Gradienten (t = 2,25 min; E = 210 W; $X_{Sauerstoff}$ = 63; X_{Argon} = 26) konnte im 10. experimentellen Versuch der angestrebte Zielwert für die Polarität in Höhe von 40 ± 1,5 mN/m mit 39,5 mN/m reproduzierbar erreicht werden.

Beispiel für die Optimierung der Plasmavorbehandlung bei PP im Hinblick auf das Erreichen einer Polarität von 40 mN/m

lfd. Schritt-Nr.: **Zielwert für die Polarität: 40 +/- 1,5 mN/m**

Startpunkt der internen Prozessparameter:
Behandlungszeit t = 2 min
Eingesetzte MW-Leistung: E = 200 W
Prozessdruck: p = 0,6 mbar
Gasgemischanteil X1 (Sauerstoff) = 53
Gasgemischanteil X2 (Argon) = 20

1. Prozessergebnis (Polarität) am Startpunkt: 21,81 mN/m

Variation der einzelnen Parameter zur Bestimmung des 1. Gradienten:

	gewählte Schrittweite:	Prozessergebnis (Polarität):	Berechnete Schrittweite:
2.	t = + 1 min	28,57 mN/m	t = + 0,5 min
3.	E = + 20 W	32,72 mN/m	E = + 20 W
4.	X1 = + 10	25,32 mN/m	X1 = + 13
5.	X2 = + 10	29,67 mN/m	X2 = + 9

6. Prozessergebnis (Polarität) nach Einsatz des 1. Gradienten: 43,51 mN/m

Der Zielwert wurde überschritten. Aus diesem Grund wurden im Hinblick auf den 7. Schritt alle berechneten Schrittweiten (1. Gradient) halbiert.

Neu festgelegte Schrittweiten für den nächsten Optimierungsschritt:
t = + 0,25 min
E = + 10 W
X1 = + 6,5
X2 = + 4,5

7. Prozessergebnis (Polarität) nach Halbierung der Schrittweiten des 1. Gradienten: 38,15 mN/m

8. + 9. In der Nähe des Zielwerts wurde ein 2. Gradient ermittelt. Dabei wurden die Einstellungen für die Behandlungszeit (t = 2,25 min) und die eingesetzte MW-Leistung (E = 210 W) konstant gehalten. Die Schrittweiten für X1 und X2 wurden nochmals halbiert.

10. Das Prozessergebnis (Polarität) nach Einsatz des 2. Gradienten betrug: **39,52 mN/m**

Der Zielwert wurde nach 10 Prozess-Einstellungen erreicht !

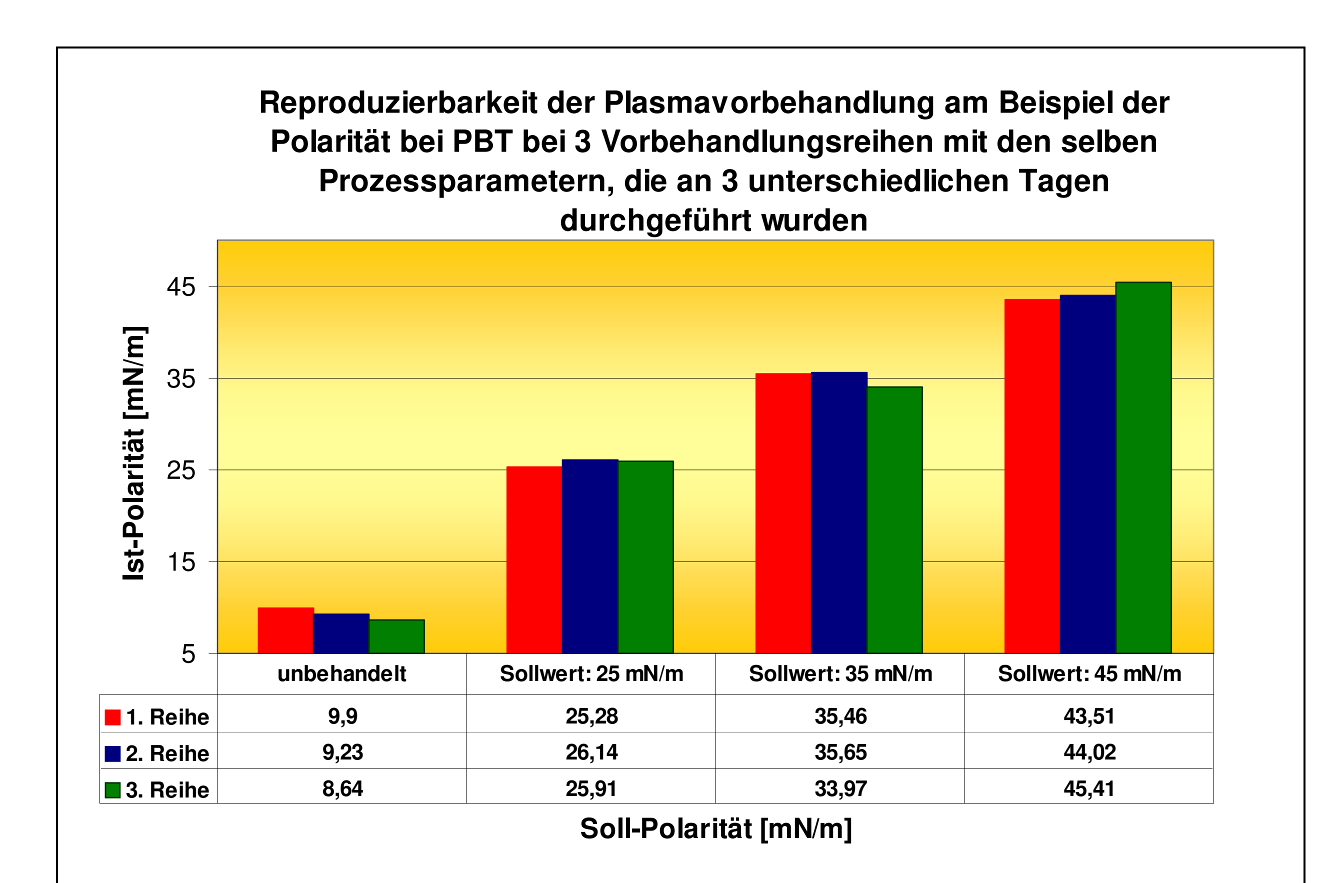
Die Endeinstellung der internen Prozessparameter ist:
t = 2,25 min
E = 210 W
X1 = 63
X2 = 26
p = 1,07 mbar

Erläuterung: X1, X2 sind Einstellungen der Gaszuflussventile [arab. units]

Abbildung 3.30: Prozessoptimierung bei PP im Hinblick auf das Erreichen einer vorgegebenen Polarität von 40 mN/m

3.4.5 Reproduzierbarkeit der Plasmavorbehandlung von Kunststoffen

Bei den Klebflächenvorbehandlungsprozessen muss eine befriedigende Reproduzierbarkeit erreicht werden. Es wurde daher in umfangreichen Experimenten untersucht, welches Maß an Reproduzierbarkeit mit Plasmavorbehandlungen tatsächlich erreicht werden kann.



	unbehandelt	Sollwert: 25 mN/m	Sollwert: 35 mN/m	Sollwert: 45 mN/m
1. Reihe	9,9	25,28	35,46	43,51
2. Reihe	9,23	26,14	35,65	44,02
3. Reihe	8,64	25,91	33,97	45,41

Abbildung 3.31: Beispiel der mit einer Niederdruck-Plasmavorbehandlung erreichbaren Reproduzierbarkeit

Es wurde eine Untersuchung durchgeführt, bei der im Laufe von 14 Tagen die Polarität von PBT, die im unbehandelten Zustand ca. 9,5 mN/m beträgt, auf vorgegebene Werte von 25, 35 und 45 mN/m erhöht werden sollte. Die Vorbehandlungen wurden an unterschiedlichen Tagen durchgeführt. Wie in **Abbildung 3.31** zu erkennen ist, führten die Vorbehandlungen, wenn alle Prozessparameter konstant gehalten wurden, und unter Berücksichtigung einer realistischen Messungenauigkeit bei der Randwinkel-Messung in Höhe von ca. ± 1,5 mN/m zu nahezu den selben Vorbehandlungsergebnissen. Die Reproduzierbarkeit – eine notwendige Voraussetzung für eine sichere Prozessführung – war also sehr befriedigend.

3.5 Angewandte Klebtechnologie

3.5.1 Klebstoffapplikation

In der vorliegenden Arbeit wurden pro Parametersatz jeweils 10 Proben der betrachteten Klebverbunde untersucht. Vor der Applikation waren die 2K-Klebstoffe nach Herstellerangaben /114, 115/ angesetzt worden. Zur genauen Dosierung der Mischungskomponenten (vgl. **Abbildung 3.8**) wurde eine elektronische Analysenwaage (Genauigkeit: ± 0,1 mg) eingesetzt. Die Mischung beider Komponenten erfolgte mittels eines Spatels und mengenmäßig immer nur für jeweils 10 Klebverbunde. Um Einflüsse von Restmonomeren aus vorausgegangenen Klebstoffansätzen auszuschließen, wurde für jeden Klebstoffansatz ein neues Dosiernäpfchen verwendet.

Die Klebstoffapplikation erfolgte beidseitig durch Handauftrag mit Hilfe von Rakeln auf die vorbereiteten Substratoberflächen. Dabei wurden die jeweiligen Topfzeiten aus Gründen der Reproduzierbarkeit auf maximal 50% reduziert. Die eigentliche Fügung geschah ebenfalls per Hand. Um eine in Fehlergrenzen gleichmäßige und reproduzierbare Schichtdicke zwischen 80 und 90 µm zu gewährleisten und um ein Verrutschen der Proben zu vermeiden, wurde nach der Fügung (jeweils 10 Proben) in einer auf die Probenabmessungen (20mm x 20mm x 3mm) abgestimmten Einspannvorrichtung mit allseitigem Anschlag mittels einer gespannten Feder jeweils ein Anpressdruck von 6,5 MPa aufgelegt. Die Entfernung von an den Rändern austretendem Klebstoff erfolgte mit Spachtel und Papiertuch.

3.5.2 Klebstoffaushärtung

Um einen Einfluss auf die Festigkeit der Klebstoffschichten als Folge unterschiedlicher Aushärtungstemperaturen auszuschließen, wurden alle mit dem warmaushärtenden 2K-Epoxidklebstoff (Araldit) verklebten Verbunde im Umluftofen 25 min lang bei 80°C ausgehärtet.

Die Aushärtung aller PUR-Klebungen erfolgte – entsprechend einem kaltaushärtenden System – innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Um auch den Einfluss der verwendeten Fixier- und Einspannvorrichtung auf die erzielbare Verbundfestigkeit (siehe Kapitel 3.6) zu testen, wurden auch Untersuchungen an PUR-Klebungen durchgeführt, die einmal ohne und in einer zweiten Versuchsreihe mit der Einspannrichtung ausgehärtet wurden. Wie **Tabelle 3.1** /GL30/ zeigt, unterschieden sich die ermittelten Scherfestigkeiten signifikant. Daher wurden alle Aushärtungen in der Einspannvorrichtung durchgeführt.

Polarität [mN/m]	**Scherfestigkeit [MPa]** **mit** Einspannvorrichtung	**Scherfestigkeit [MPa]** **ohne** Einspannvorrichtung
unbehandelt	7,28	4,25
25	8,37	7,13
35	8,92	8,46
45	10,52	8,84

Tabelle 3.1: Scherfestigkeiten von mit PUR verklebten PBT-Verbunden ohne / mit Verwendung der Fixier- und Einspannvorrichtung während der Aushärtung

3.5.3 Auslagerungsbedingungen für die Klebverbunde

Grundsätzlich lagerten alle Klebverbunde vor der Verbundfestigkeitsprüfung mindestens 5 Tage in Laboratmosphäre. Um einen möglichen Einfluss der Auslagerungszeit und –bedingungen auf die Scherfestigkeit herauszufinden, schloss sich eine zusätzliche Untersuchung mit den 5 nachfolgend genannten Auslagerungsbedingungen an, wobei die Auslagerungszeit 28 Tage betrug. Zur einfachen Protokollierung erfolgte folgende Nummerierung /Gl30/.

- Konditionierung 1: nicht konditioniert, d.h. 28 Tage Lagerung in Laboratmosphäre
- Konditionierung 2: Normklima 23/50 nach DIN 50 014
- Konditionierung 3: KK 40/92-1 nach DIN 50 015
- Konditionierung 4: Feucht-Wechselklima nach DIN 50 016
- Konditionierung 5: Freiluftbewitterung

Im einzelnen verbergen sich hinter den angegebenen Konditionierungsbedingungen folgende spezielle Merkmale:

Das *Normklima 23/50* repräsentiert ein Konstantklima mit einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%. Der Luftdruck darf im Bereich zwischen 860 und 1060 mbar schwanken. Die Luftgeschwindigkeit muss ≤ 1 m/s sein. Weiterhin darf es keine wesentlichen Strahlungseinflüsse geben.

KK 40/92-1 DIN 50 015 kennzeichnet ein definiertes, konstant-feuchtwarmes Prüfklima, das in Anlehnung an den *Kesternich-Versuch* nach DIN 50 018 erzeugt wird. Die Bezeichnung *KK 40/92-1* bedeutet *k*onstantes *K*lima mit einer Lufttemperatur von *40* ± 1°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von *92* ± 6%. Die Ziffer *1* kennzeichnet die zulässigen Abweichungen (Klasse 1). Weiterhin vorgeschrieben sind der Luftdruck (800 – 1060 mbar) und die zulässige Luftgeschwindigkeit (≤ 1 m/s).

Feucht-Wechselklima bedeutet, dass zwischen feuchter Luft, Schwitzwasser und Normalklima gewechselt wurde. Die Anwendung der Konstantklimate 23/50 und 40/92 erfolgte stets im Wechsel mit Normklima. Das Verhältnis der Auslagerungsdauer bei 23/50 und bei 40/92 betrug 2:1 im Vergleich zum Normklima, d.h. es wurde nach 6 Tagen im feuchtwarmen Klima anschließend 3 Tage im Normklima ausgelagert, dann wieder 6 Tage im feuchtwarmen Klima usw.

Die *Freiluftbewitterung* bestand aus einer Auslagerung auf einem Balkon (Südseite). Das Wetter während dieser Zeit war in der ersten Woche bewölkt und regnerisch und über den Rest der Auslagerungszeit sonnig und heiß mit Gewitterschauern.

Die in dieser Versuchsreihe ermittelten Ergebnisse der Scherfestigkeit werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

3.5.4 Einfluss der durchgeführten Plasmavorbehandlung

Zum Einfluss der durchgeführten Plasmavorbehandlungen sei hier angemerkt, dass:

- die Eindringtiefe des Plasmas in das Substrat hinein im Bereich von 1-2 µm lag /136/, so dass bei einer Probendicke von 3 mm eine signifikante morphologische Beeinflussung des Bulkmaterials, also des Werkstoffes unterhalb der Oberfläche durch die Vorbehandlung auszuschließen ist,
- eine Plasmavorbehandlung die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe nicht negativ beeinflusste /Gl09/, so dass die in **Abbildung 3.2** und in **Abbildung 3.4** aufgelisteten Substrateigenschaften auch für die verklebten Kunststoffverbunde galten.

3.6 Mechanische Prüfung und mikroskopische Analyse

Die mechanische Prüfung der Klebverbunde erfolgte nahezu ausschließlich mit in der industriellen Praxis üblichen und genormten Zugscherversuchen (DIN 53 283) und Druckscherversuchen (in Anlehnung an DIN 53 283, /Gl08/). Im Folgenden sind die wesentlichen Merkmale dieser Prüfverfahren kurz beschrieben; weitere Details hierzu finden sich in /8, 19-22, 125-135/.

3.6.1 Mechanisch-technologische Haftungsprüfung

Geht man von der in Kapitel 2.1.1 gegebenen Definition der Haftung aus, ist jede Haftung durch eine bestimmte Festigkeit charakterisiert, die sogenannte *Haftfestigkeit*. Sie ist nicht identisch mit der *Adhäsionsfestigkeit*. Letztere ist aus einer Reihe wissenschaftlich begründeter Ableitungen (vgl. Kapitel 2.2) heraus definiert, deren detaillierte Erläuterungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu weit führen würden. Aus ingenieurtechnischer Sicht ist die Adhäsionsfestigkeit auch nicht das wesentliche Synonym für die Haftfestigkeit geklebter Polymerverbunde.

Des weiteren ist bekannt, dass bei exakter physikalischer Betrachtung die Haftfestigkeit σ_H nur einen theoretisch qualitativen Charakter besitzt. Sie ist folgendermaßen definiert:

$$\sigma_H = \frac{F_i}{A_w} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Dabei bedeuten F_i die experimentell nicht zugängliche innere Kraft pro Flächeneinheit und A_w die beim Bruch (Klebverbundversagen) gebildete wahre Oberfläche. Es gibt bis heute kein Verfahren, mit dem die Haftkraft unmittelbar und ausschließlich gemessen werden kann.

Prüftechnisch erfassbar ist vielmehr nur ein summarischer Wert der mechanischen Festigkeit, da weder die Anzahl der wirklichen Kontaktstellen pro Flächeneinheit, noch die Größe der an diesen Stellen wirkenden Kräfte bekannt ist. Aus diesem Grunde wird zur Charakterisierung der Klebverbunde anstelle der Haftung die *Verbundfestigkeit*

$$\sigma_V = \frac{F_a}{A_g} \tag{3.2}$$

gewählt, in die die messbare äußere Kraft F_a und die tatsächliche geometrische Klebfläche A_g eingehen.

Damit ist zur Ermittlung der Verbundfestigkeit eine Analyse des Bruches erforderlich. In der Praxis liegen reine *Adhäsionsbrüche* nur sehr selten vor, sondern es gibt auch *Kohäsions-* und *Mischbrüche*. Die Bruchart muss also bei der Interpretation mechanisch-technologischer Prüfungsbefunde immer besonders berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 3.6.2).

3.6.1.1 Zugscherversuch

Wie bereits erwähnt werden meist Zugscherversuche zur Prüfung von Klebverbunden herangezogen. Bei Metallklebverbindungen ist der Zugscherversuch in DIN 53 283 genormt. Da es keine entsprechende Normung für Polymer-Polymer-Verklebungen gibt /133/, wird hier ebenfalls die Metall-Klebverbund-Prüfungsnorm zugrunde gelegt.

Da bei Metall-Polymer- oder Polymer-Polymer-Klebverbindungen der Bruch jedoch oftmals im Polymerteil auftritt, ist die Aussagefähigkeit des Zugscherversuches dann stark eingeschränkt.

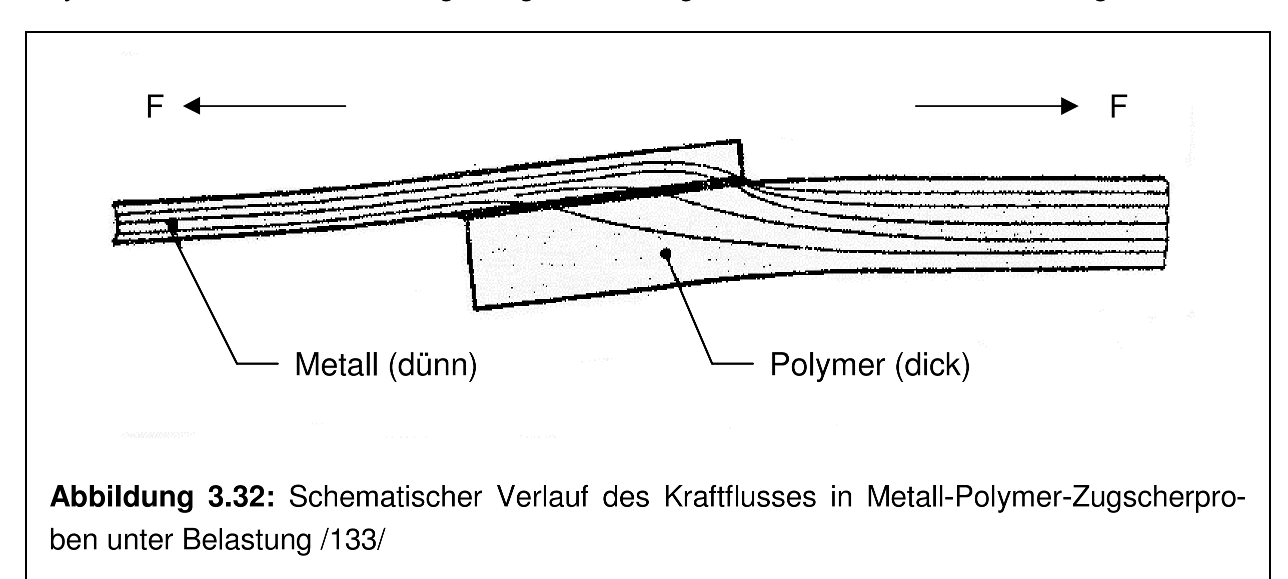


Abbildung 3.32: Schematischer Verlauf des Kraftflusses in Metall-Polymer-Zugscherproben unter Belastung /133/

Abbildung 3.32 zeigt schematisch den Verlauf des Kraftflusses in einer Zugscherprobe in Form eines Metall-Polymer-Verbundes. Die Dicke des polymeren Fügeteils ist aufgrund der im Vergleich zu Metallen deutlich geringeren Festigkeit signifikant gößer ausgeführt. Üblicherweise beträgt z. B. die Dicke eines Kunststoff-Fügeteils 3 mm und die des entsprechenden Metall-Fügeteils 0,8 mm. Unter Last wird das polymere Fügeteil nicht nur auf Scherung, sondern in nicht vernachlässigbarer Weise auch auf Biegung beansprucht.

Die daraus resultierende und in /137/ von *Volkersen* genauer beschriebene ungleichmäßige Spannungsverteilung, die eine Kerbwirkung und eine Verformungsbehinderung am polymeren Fügepartners hervorruft, beeinflusst auch in starkem Maße die Spannungsverteilung im Klebverbund.

Wegen des großen Einflusses der hohen Biegung, der Kerbwirkung und der Verformungsbehinderung auf die ermittelte Verbundfestigkeit und das Bruchverhalten bei geklebten Verbunden ist der Zugscherversuch nach DIN 53 283 bei geklebter Polymerverbunden als kritisch einzustufen.

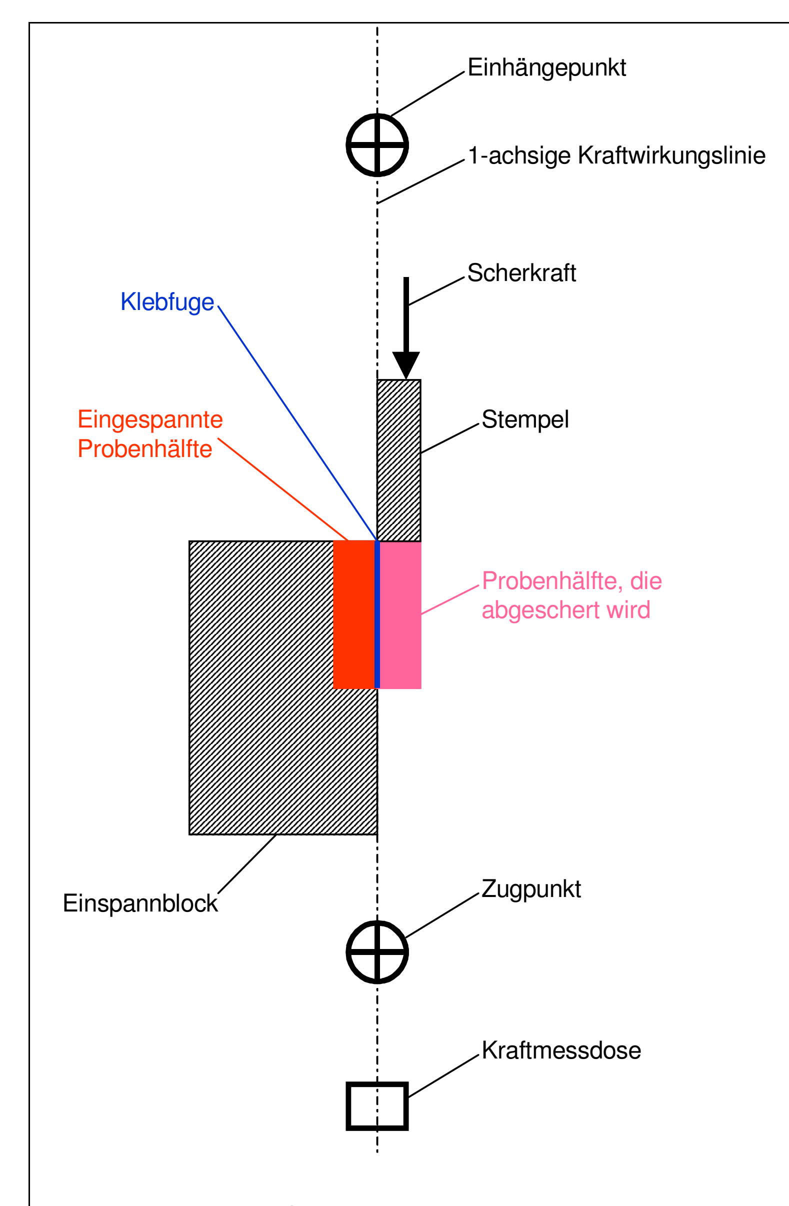


Abbildung 3.33: Schematische Darstellung der eigens entwickelten Scherfestigkeits-Prüfeinrichtung zur Ermittlung der Verbundfestigkeit geklebter Polymer-Polymer-Verbindungen

3.6.1.2 Druckscherversuch

Um die Einschränkungen beim Zugscherversuch nach DIN 53 283 so weit wie möglich zu überwinden, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine alternative Prüfmethode entwickelt und nebst der zugehörigen Prüfvorrichtung realisiert. **Abbildung 3.33** zeigt die Prüfvorrichtung schematisch. Es ist zu erkennen, dass an der Fügestelle eine nahezu reine Scherkraft erzeugt wird. **Abbildung 3.34** zeigt die Prüfvorrichtung selbst. Detaillierte Zeichnungen der Prüfvorrichtung und entsprechende Festigkeitsberechnungen (mit einem Sicherheitsfaktor von 1,5 - 3 für schwellende Belastungen) befinden sich in /Gl08/. Die Prüfvorrichtung wurde im Fachgebiet Werkstofftechnik der Universität Duisburg in die dort vorhandene Universal-Prüfmaschine *Roell + Korthaus RKM 50* integriert. Die zur Abscherung der Fügepartner aufzuwendende Druckkraft wird in eine Zugkraft umgelenkt, da die verwendete Kraftmessdose nur zur Messung von Zugkräften geeignet war.

Die Einspannvorrichtung war von vorne herein für variable Probenabmessungen ausgelegt worden. In der vorliegenden Arbeit

wurden jedoch nur vollständig überlappte Proben mit den Abmessungen 20x20x3 mm untersucht. Im Versuch wurde der Scherkraftverlauf über dem Traversenweg mit einem x-y-Schreiber dokumentiert. Die Traversengeschwindigkeit betrug bei allen Prüfungen 6 mm/min. Aus der jeweils erreichten Maximalkraft F_{max} wurde die Verbundfestigkeit σ_v entsprechend Gleichung 3.2 berechnet.

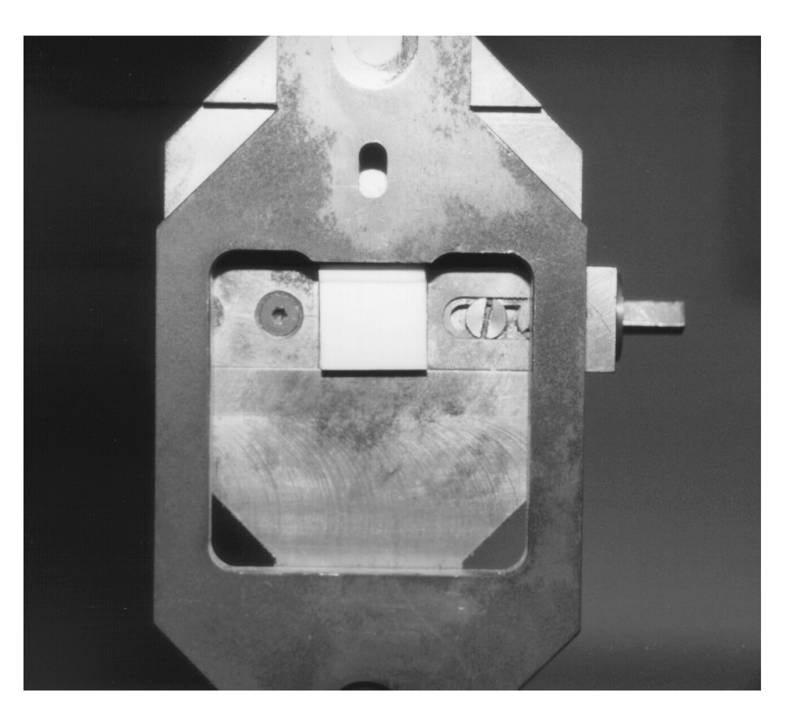
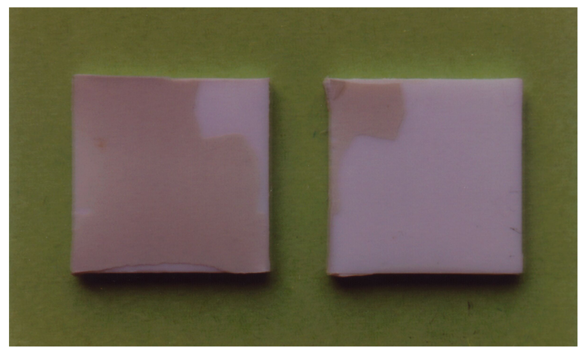


Abbildung 3.34: Prüfvorrichtung zur Ermittlung der Scherfestigkeit der Klebverbunde mit eingesetztem PBT-PBT-Klebverbund-Prüfkörper

3.6.2 Mikroskopische Analyse der Bruchflächen

Wie zuvor dargestellt ist zur Berechnung der Verbundfestigkeit nach Gleichung 3.2 die Analyse der Bruchflächen erforderlich. Weiterhin lassen sich nur aus der kombinierten Betrachtung der Festigkeitskennwerte und der Bruchflächencharakteristika Hinweise auf den Zusammenhang von oberflächenenergetischen Größen und dem Adhäsionsvermögen bei Polymerwerkstoffen gewinnen. Im folgenden sind die typischen Brucharten bei Klebverbindungen aufgeführt (**Abbildung 3.35** - **Abbildung 3.38**).

Man kann folgende Bruchformen unterscheiden:



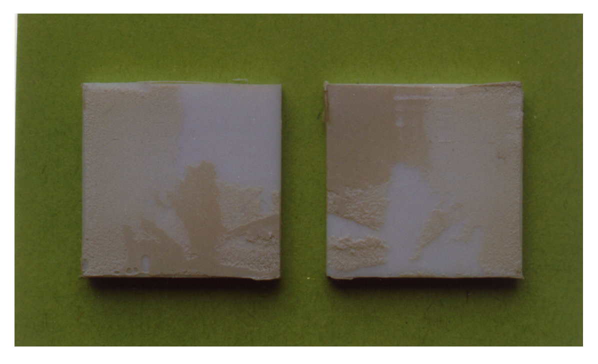
***Adhäsionsbruch*:**
Hier verläuft der Bruch zwischen einer Fügeteiloberfläche und der ausgehärteten Klebschicht (**Abbildung 3.35**)

Abbildung 3.35: Adhäsionsbruch



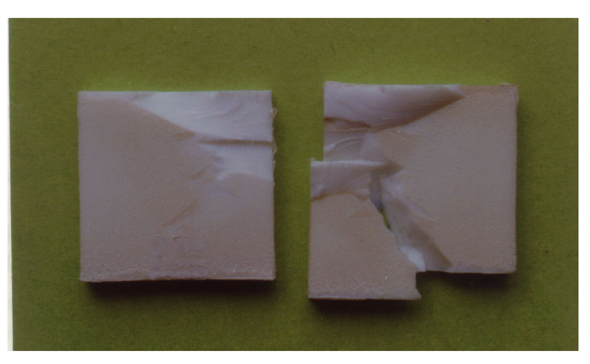
***Kohäsionsbruch*:**
Hier erfolgt der Bruch innerhalb der Klebschicht, so dass auf beiden Fügeteilen deutlich sichtbar eine Klebstoffschicht verbleibt (**Abbildung 3.36**)

Abbildung 3.36: Kohäsionsbruch



***Mischbruch*:**
Der Bruch weist hier sowohl Adhäsions- als auch Kohäsionsbruchanteile auf (**Abbildung 3.37**)

Abbildung 3.37: Mischbruch



***Fügeteilversagen*:**
Hier ist die Klebfestigkeit größer als die Fügeteilfestigkeit. Im Druckscherversuch versagt der Fügepartner (**Abbildung 3.38**)

Abbildung 3.38: Fügeteilversagen

Besonders aufschlussreich sind weiterhin Schnitte senkrecht zur Klebfuge, die dann licht- und rasterelektronenmikroskopisch untersucht werden können. Die Präparation der Querschliffe erfolgte mittels eines *Discotom* der Fa. Struers mit einer wassergekühlten Diamantscheibensäge. Anschließend wurden die Schnittflächen mit den Körnungen 320, 500, 800, 1000, 1200 und 4000 (ebenfalls wassergekühlt) geschliffen. Schließlich wurden mögliche Schleifrückstände durch eine kurze Reinigung im Sauerstoffplasma (1 min; 100 W; 0,4 mbar) entfernt. Zur rasterelektronischen Betrachtung der Schliffproben und der Bruchflächen mussten die Proben mit Gold bedampft werden. **Abbildung 3.39** zeigt als Beispiel das REM-Schliffbild durch eine mit der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Prüfvorschrift realisierten Verklebung. Die Klebschichtdicke beträgt 80 - 90 µm.

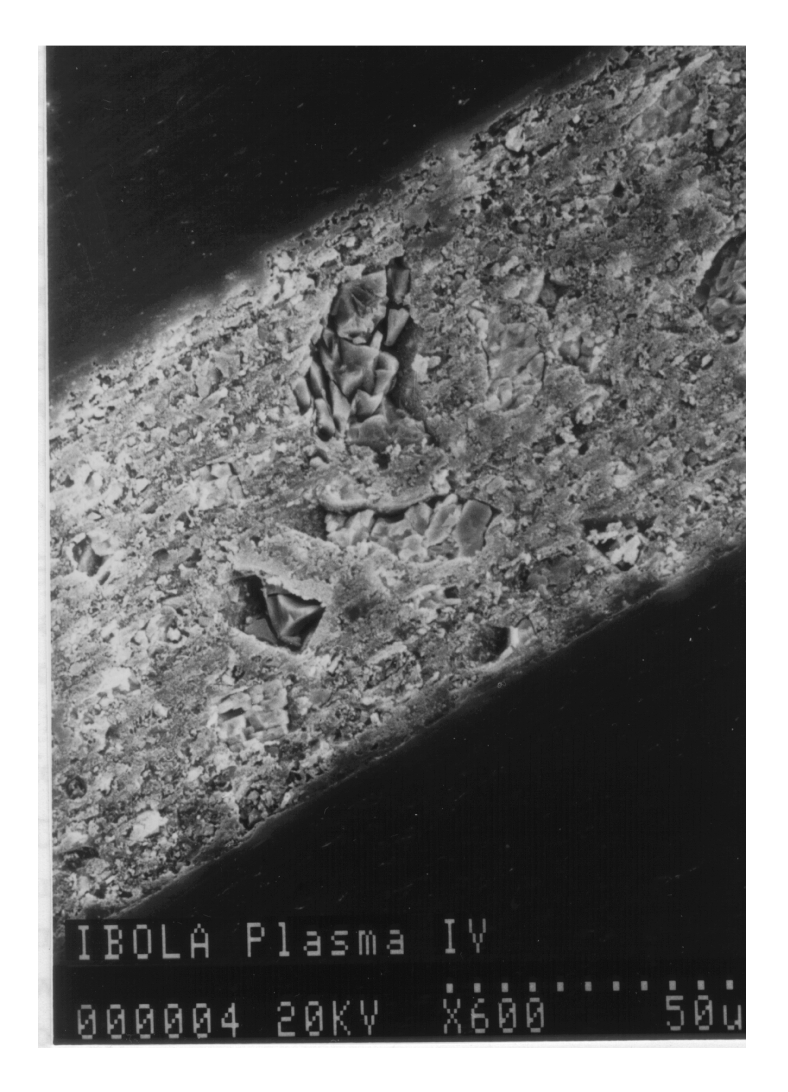


Abbildung 3.39: REM-Aufnahme des Schliffes durch eine PUR-Verklebung zur Bestimmung der Klebschichtdicke

4 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die in Kapitel 3 dargestellten Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen im Hinblick auf ihre ingenieur-wissenschaftliche Aussage diskutiert werden. Dabei stehen im Mittelpunkt die oberflächenenergetische Charakterisierung vorbehandelter Polymeroberflächen, die Randwinkelmessungen und die Korrelation mit der Verbundfestigkeit. Des weiteren wird die Korrelation zwischen dem energetischen Zustand der Fügeteiloberfläche und der gemessenen Verbundfestigkeit bewertet. Abschließend erfolgt eine Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse im Lichte der in der Literatur beschriebenen Modelle zur Deutung der Adhäsion.

4.1 Oberflächenenergetische Charakterisierung von Polymeren mit Randwinkelmessungen

Eine notwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung für eine gute Verklebung (wie bereits unter 2.2.5 erwähnt) ist die gute Benetzung der Fügeteiloberfläche mit dem flüssigen Klebstoff. Randwinkelmessungen mit dem einzusetzenden flüssigen Klebstoff, wie sie in /138/ favorisiert werden, waren ein aus der Sicht der industriellen Praxis relativ einfach anwendbares Mittel. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgten daher mit beiden betrachteten flüssigen Klebstoffen Randwinkelmessungen an plasmamodifizierten PBT-Oberflächen. Dabei wurden unterschiedliche Zeiträume zwischen der Klebstoff-Applikation und der Randwinkelmessung gewählt. Die ermittelten Randwinkel sind in den **Tabellen 4.1** und **4.2** wiedergegeben.

Polarität der Fügeteiloberfläche [mN/m]	Messung	Randwinkel [°] nach Zeit [min] zw. Tropfenapplikation und Messung					
		"sofort"	5	10	30	60	Nach Klebstoff-aushärtung *)
Ausgangspunkt (unbehandelte Fügeteiloberfläche)	1.	57	41	37	34	32	28
	2.	55	40	37	32	29	28
	3.	49	38	36	31	28	26
	4.	50	39	36	30	30	25
	Mittelwert	52,8	39,5	36,5	31,8	29,8	26,8
25	1.	70	56	53	49	40	29
	2.	62	50	46	43	38	30
	3.	67	53	49	44	39	26
	4.	63	52	48	43	38	29
	Mittelwert	65,5	52,8	49	44,8	38,8	28,5
35	1.	68	53	51	49	44	27
	2.	70	54	51	46	41	26
	3.	64	54	52	48	42	28
	4.	70	51	52	48	43	30
	Mittelwert	68	53	51,5	47,7	42,5	28,7
45	1.	74	65	57	51	45	27
	2.	74	63	57	51	43	28
	3.	71	60	55	52	46	30
	4.	68	61	56	51	48	29
	Mittelwert	71,8	62,3	56,3	51,3	45,5	28,5

) Aushärtebedingungen: 25 min bei 80°C

Tabelle 4.1: Randwinkel an EP-Klebstofftropfen auf plasmamodifiziertem PBT

Polarität der Fügeteiloberfläche [mN/m]	Messung	Randwinkel [°] nach Zeit [min] zw. Tropfenapplikation und Messung					
		"sofort"	5	10	30	60	Nach Klebstoff-aushärtung *)
Ausgangszustand (unbehandelte Fügeteiloberfläche)	1.	43	37	35	38	38	35
	2.	45	44	40	38	33	33
	3.	43	49	36	34	35	34
	4.	43	37	35	34	32	31
	Mittelwert	43,5	41,8	36,5	36,0	34,5	33,3
25	1.	44	41	35	37	37	37
	2.	42	42	40	40	37	37
	3.	44	43	45	37	35	35
	4.	40	40	36	38	40	41
	Mittelwert	42,5	41,5	39,0	38,0	37,3	37,5
35	1.	38	35	29	29	32	31
	2.	37	38	30	30	34	35
	3.	40	38	33	33	33	32
	4.	40	40	34	34	30	30
	Mittelwert	38,8	37,8	31,5	31,5	32,3	32,0
45	1.	33	31	27	29	29	28
	2.	32	29	27	26	25	24
	3.	34	29	28	26	26	27
	4.	36	34	32	31	30	28
	Mittelwert	33,8	30,8	28,5	28,0	27,5	26,8

**) Aushärtebedingungen: 24 h bei Raumtemperatur (22°C)*

Tabelle 4.2: Randwinkel an PUR-Klebstofftropfen auf plasmamodifiziertem PBT

Beide Tabellen zeigen, dass die Randwinkel deutlich mit einer zunehmenden Zeitdauer zwischen der Applikation und der Randwinkelmessung abfielen. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch bei Randwinkelmessungen mit Benetzungsflüssigkeiten, die gegenüber dem Substrat chemisch inert sind, erhalten. Hauptursachen für die Randwinkelabnahme sind zum einen, dass die flüssige Phase mit zunehmender Zeitdauer den Festkörper immer weiter benetzt und zum anderen, dass Bestandteile der Flüssigkeit an ihrer Oberfläche verdunsten.

In **Abbildung 4.1** ist auch die Entwicklung der Randwinkel bei PBT-Fügeteiloberflächen mit der mittels Plasmavorbehandlung gezielt eingestellten Polarität angegeben. Das Benetzungsverhalten des PUR-Klebstoffes entwickelte sich wie erwartet. Mit steigender Polarität der PBT-Oberfläche wurden kleinere Randwinkel an den Klebstofftropfen gefunden. Allerdings war das Verhalten der am EP-Klebstoff gemessenen Randwinkel hiervon verschieden. Trotz zunehmender Polarität vergrößerten sich die Randwinkel (EP-Klebstoff) bereits 5 min nach der Tropfenapplikation. Hier besteht ein Widerspruch zum in Kapitel 2.2.5 näher beschriebenen Thermodynamischen Adhäsionsmodell für die Benetzung von Festkörpern mit Flüssigkeiten. Es kann aber auch die geforderte Voraussetzung, dass die in Gleichung 2.1 aufgeführten Terme sdT, vdp und $\sum \mu_i dn_i$ keinen Beitrag zur Wechselwirkung zwischen dem flüssigen EP-Klebstoff und der plasmamodifizierten PBT-Oberfläche leisten, verletzt worden sein. Möglicherweise kommt es zur Entstehung von Ionenbeziehungen zwischen den an der PBT-Oberfläche in Form von OH- bzw. COOH-Gruppen gebundenen Sauerstoffatomen und den im EP-Klebstoff *Araldit* vorhandenen Zn^{++}-Ionen /114/.

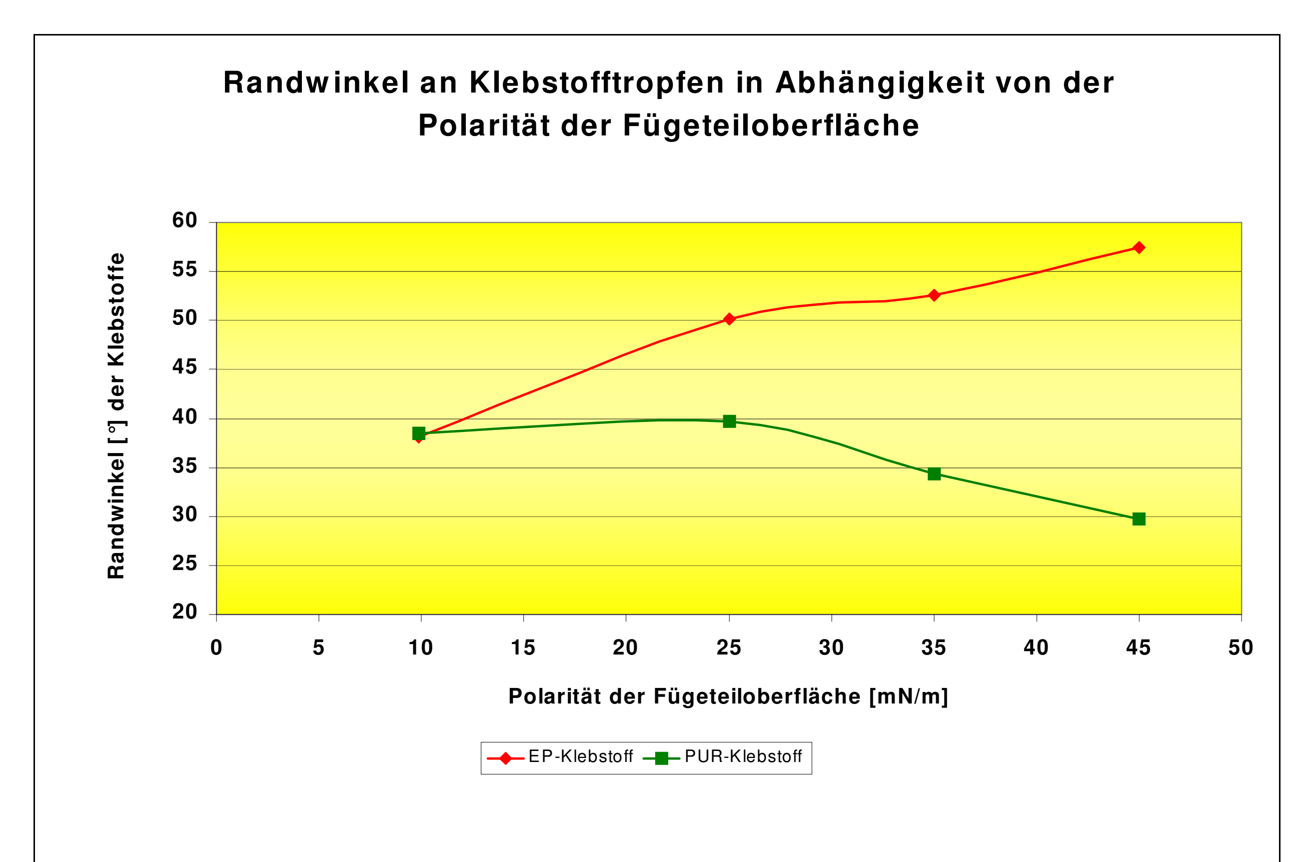


Abbildung 4.1: An flüssigen Klebstofftropfen (EP bzw. PUR) gemessene Randwinkel auf plasmamodifiziertem PBT in Abhängigkeit von der Polarität

Die Betrachtungen zeigen also, dass allein Benetzungsversuche mit flüssigen Klebstoffen noch keine signifikanten Aussagen über das Benetzungsverhalten auf polymeren Fügeteilflächen ermöglichen. Vielmehr sind Randwinkelmessungen zur oberflächenenergetischen Charakterisierung polymerer Oberflächen nur dann aussagekräftig, wenn die in Kapitel 2.2.5 aufgeführten Randbedingungen eingehalten werden und nur auf das jeweils zu untersuchende Substrat speziell abgestimmte „Hilfsflüssigkeiten" eingesetzt werden. Diese dürfen die zu charakterisierende Oberfläche weder chemisch noch thermisch beeinflussen. Weiterhin wurde bereits weiter oben die Forderung formuliert, dass bei der Auswahl der Benetzungsflüssigkeiten darauf zu achten ist, dass zur Bestimmung der mit den Gleichungen 2.16 – 2.18 zu berechnenden Oberflächenenergieanteile nur „unkritische" Flüssigkeitspaarungen mit Funktionaldeterminanten von deutlich größer 10 (vgl. **Abbildung 3.11** bis **Abbildung 3.13**) gewählt werden sollten.

Es sei noch einmal betont, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit alle für eine statistisch abgesicherte Bestimmung der Oberflächenenergieanteile an polymeren Fügeteiloberflächen erforderlichen Voraussetzungen eingehalten wurden.

Insgesamt gilt also, dass Randwinkelmessungen mit ausgesuchten Benetzungsflüssigkeiten eine brauchbare Methode zur oberflächenenergetischen Charakterisierung der polymeren Fügeteiloberflächen aus dem untersuchten Material darstellen.

4.2 Verbundfestigkeit nach einer Plasmavorbehandlung

Wie bereits in Kapitel 3.4 ausführlich beschrieben, soll die Plasmabehandlung von Polymeroberflächen durch eine geeignete Auswahl der Plasmagaszusammensetzung molekulare Veränderungen an den Oberflächenmolekülen herbeiführen. Es entstehen dabei u. a. funktionelle Gruppen, die bedingt durch ihre Polarität gute Voraussetzungen zur Verbesserung der molekularen Wechselwirkungen mit den polaren Gruppen des Klebstoffes (vgl. **Abbildung 2.7**), also zu einer besseren Haftung führen. In diesem Sinne werden solche Vorbehandlungen zur Aktivierung von Polymeroberflächen z. B. in /139-153/ positiv bewertet. Mit Hochfrequenz- oder Mikrowellenplasmen wurde eine Anreicherung der Polymeroberflächen mit verschiedenen funktionellen Gruppen mit Sauerstoff erreicht. Die Stärke einer Sauerstoff-Funktionalisierung von Polymeroberflächen kann z. B. mittels ESCA bestimmt werden. Es wurde gefunden, dass schon nach wenigen Sekunden einer Plasmaeinwirkung eine Sauerstoffkonzentration von mehr als 20% - bezogen auf die in der Polymerkette vorhandenen Kohlenstoff-Atome – vorhanden war /153/. Längere Behandlungszeiten können zwar zu einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffgehaltes führen, es ist aber auch möglich, dass es gleichzeitig zu einem oxidativen Abbau der Polymerkette im oberflächennahen Bereich kommt. Als Folge einer solchen unerwünschten Fragmentierung der Polymerketten kommt es dann zu einem Versagen der Klebung nicht in ihrer Grenzflächenschicht (Adhäsionsbruch), sondern durch einen Bruch in den oberflächennahen Bereichen der Fügepartner (Kohäsions- oder Mischbruch).

Generell führt eine Sauerstoff-Funktionalisierung mit den O-enthaltenden Gruppen (OH, C=O, C-O-C, COOH, C-O-OH und C=C) zur Ausbildung einer höheren Oberflächenpolarität an Polypropylen. Dies wirkt sich günstig auf die Adhäsion und damit auf die Klebverbundfestigkeit aus.

Damit wird auch gegenüber früheren Untersuchungen z. B. von *Etmanski* / *Ehrenstein* /70/ und *Potente / Krüger* /34/ deutlich, dass sich ein konsequenter Einsatz der Niederduckplasmatechnik günstig auf die systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen auswirkt. In /70/ wird mitgeteilt, dass eine Korrelation zwischen dem gemessenen Oberflächenenergiezustand und der Scherfestigkeit besteht. Hier wurde die Scherfestigkeit mit dem Quotienten aus dem polaren Energieanteil der Polymeroberfläche und dem polaren Anteil der Oberflächenspannung des Klebstoffes korreliert.

In **Abbildung 4.2** sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen von Klebverbunden mit polymeren Fügeteilen und dem Klebstoff *Araldit* nach *Etmanski / Ehrenstein* (Kurve 1) gezeigt, und zwar ist die gefundene Scherfestigkeit als Funktion des Quotienten der Polarität der Fügeteiloberfläche zur Polarität des Klebstoffs aufgetragen. Ebenso sind die Ergebnisse der eigenen Messungen (Kurve 2) gezeigt.

- **Kurve 1**: Nach den Ergebnissen von *Etmanski / Ehrenstein* verläuft die Kurve hyperbolisch gegen einen Grenzwert $\gamma^{p}_{Substrat} / \gamma^{p}_{Klebstoff} = 1$. Je mehr sich also die polaren Oberflächenenergieanteile des Substrats und des Klebstoffs aneinander annäherten, umso größer wurde auch die gemessene Scherfestigkeit. Das Erreichen einer gleichen Polarität der Verbundpartner (vgl. Polarisationstheorie, Kapitel 2.2.2) ist demnach ein Optimum.

- Die eigenen experimentellen Ergebnisse (**Kurve 2**) zeigen dagegen, dass mit der Plasmavorbehandlung eine Steigerung der Polarität bei PBT über den Grenzwert von $\gamma^{p}_{Substrat} / \gamma^{p}_{Klebstoff} = 1$ hinaus und damit eine weitere Steigerung der Scherfestigkeit erreicht werden konnte.

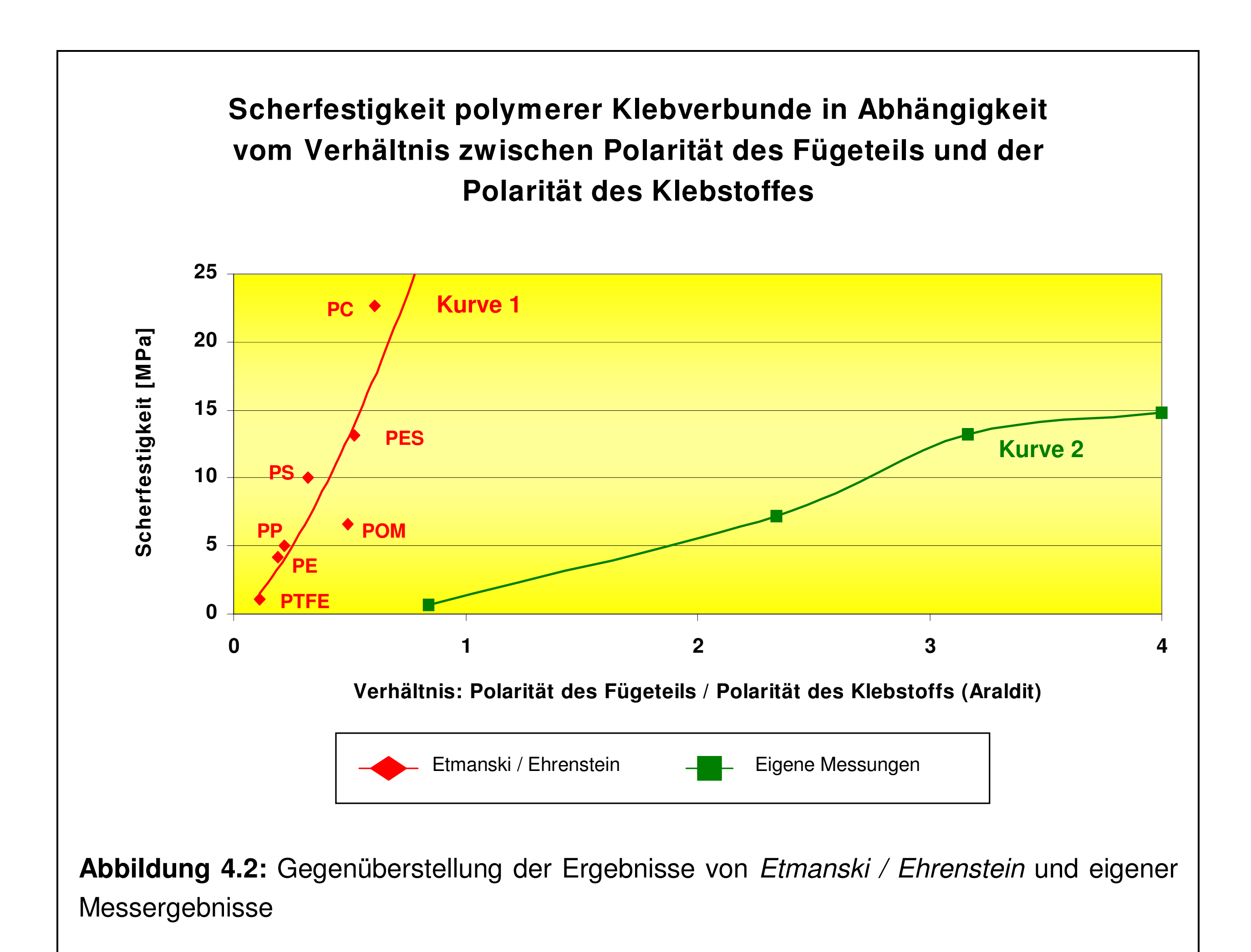


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung der Ergebnisse von *Etmanski / Ehrenstein* und eigener Messergebnisse

Ein Grund für die Unterschiede der Ergebnisse in **Abbildung 4.2** ist in den verschiedenen Bindungsarten bei unterschiedlichen Kunststofftypen, die von *Etmanski* und *Ehrenstein* und im Rahmen ihrer Arbeit betrachtet wurden /70/, zu suchen. Jedes Polymer mit seinen werkstoffspezifischen Molekülketten entwickelt unterschiedliche Bindungstypen zum eingesetzten Klebstoff. Die Gründe hierfür müssen nicht nur thermodynamischer Natur sein, sondern es können auch chemische Umsetzungen stattfinden und mechanische Verklammerungen vorhanden sein.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse sind in diesem Zusammenhang in sofern interessant, als mehrere Polymersubstrat- / Klebstoffsysteme betrachtet wurden. Der Energiezustand der Polymeroberfläche wurde mittels der Plasmavorbehandlung ebenfalls systematisch modifiziert. In dieser Weise konnte eine eventuell vorhandene Korrelation zwischen dem oberflächenenergetischen Zustand einer bestimmten polymeren Fügeteiloberfläche und der

daraus resultierenden Verbundfestigkeit nach der Verklebung nachgewiesen werden, wie im folgenden Kapitel weiter bewiesen wird.

4.3 Korrelation zwischen dem oberflächenenergetischen Zustand der Fügeteiloberfläche und der gemessenen Verbundfestigkeit

Wie bereits weiter oben abgeleitet und beschrieben, wird eine gute Haftung bzw. Verbundfestigkeit durch zwischenmolekulare physikalische Kräfte und mögliche chemische Bindungen in der Grenzschicht bewirkt. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, dass die Wirkung dieser Kräfte überhaupt erst möglich ist, wenn sich die Fügepartner räumlich möglichst nahe kommen, da die Reichweite dieser Kräfte auf wenige Nanometer begrenzt ist. Voraussetzung dafür ist deshalb eine gute Benetzung der Substratoberfläche durch den flüssigen Klebstoff (vgl. Kapitel 2).

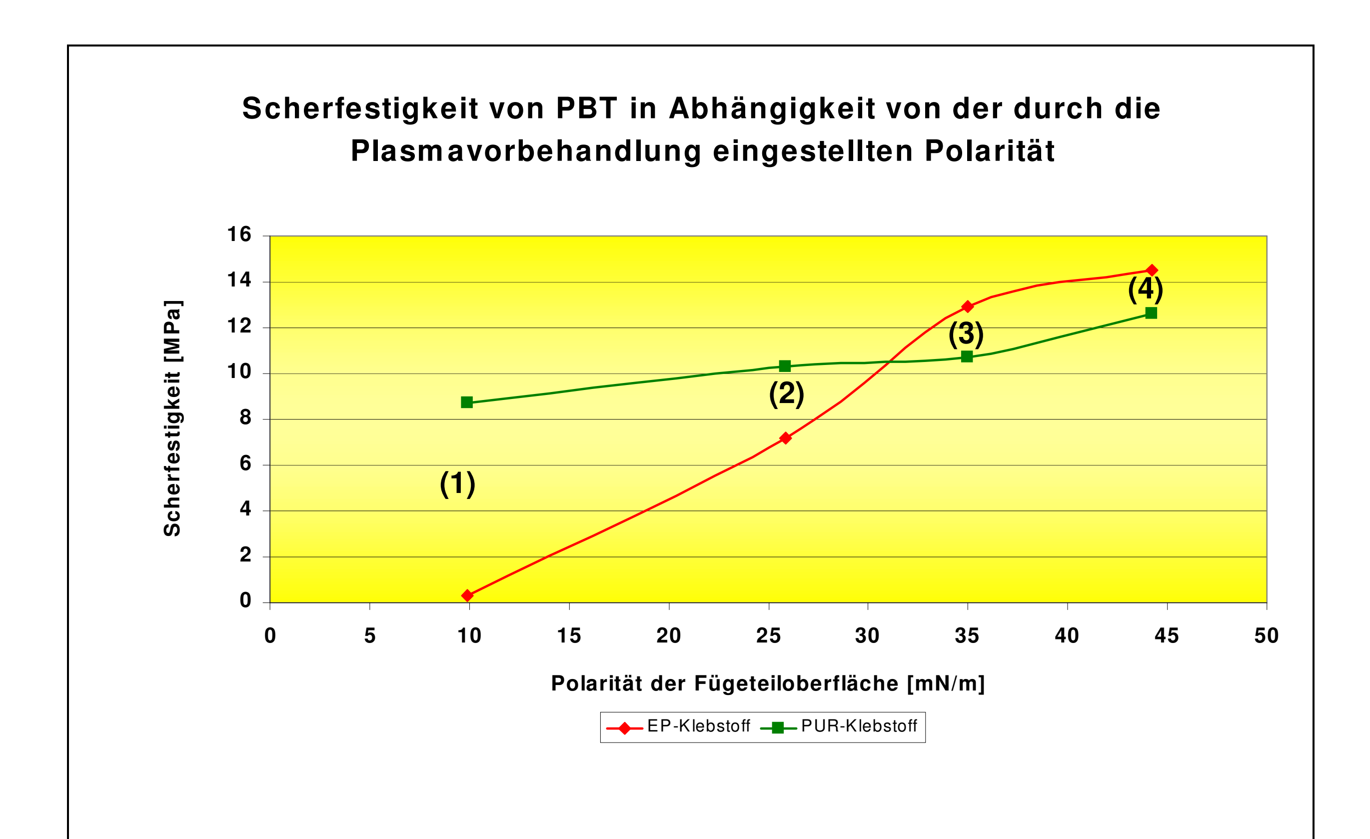


Abbildung 4.3: Zusammenhang zwischen der Polarität und der Scherfestigkeit bei PBT-Verklebungen mit EP- bzw. PUR-Klebstoffen

1: unbehandelte Proben (Ausgangszustand)
2: MW=30 W, $t_{Behandl.}$=30 sec, $p_{Prozess}$=0,6 mbar, Prozessgas=100 % Sauerstoff
3: MW=220 W, $t_{Behandl.}$=300 sec, $p_{Prozess}$=0,6 mbar, Prozessgas=100 % Sauerstoff
4: MW=120 W, $t_{Behandl.}$=120 sec, $p_{Prozess}$=0,6 mbar, Prozessgas=100 % Sauerstoff

Dass für die Verbundfestigkeit einer Klebung die Polarität der Fügeteiloberfläche von Bedeutung ist, zeigt als Bestätigung der in **Abbildung 4.3** aus einer Vielzahl von Untersuchungsergebnissen experimentell gefundene Zusammenhang zwischen der Scherfestigkeit und der mittels der ND-Plasmabehandlung mit Sauerstoff eingestellten Polarität bei PBT. Die verklebten Prüfkörper waren vor dem Druckscherversuch jeweils über 7 Tage bei Normalklima (23°C und 50% rel. Feuchte) gelagert worden.

Weitere Bruchflächenanalysen ergaben, dass dann, wenn keine Plasmavorbehandlung vorgenommen wurde (**1**) oder eine Plasmavorbehandlung erfolgte, die nur zu einer Polarität von $\gamma_s^p \leq$ 25 mN/m führte (**2**), ausschließlich Adhäsionsbrüche auftraten. Dies ist ein Indiz für mangelnde Haftung. Wurde mittels der Plasmavorbehandlung dagegen eine mittlere Polarität von $\gamma_s^p \geq$ 35 mN/m erzielt, konnten Mischbrüche beobachtet werden (**3**). Aber erst dann, wenn eine Polarität von γ_s^p = 45 mN/m bei der Plasmavorbehandlung erreicht wurde, versagten 7 von 8 Klebungen durch Bruch innerhalb der Fügeteile (**4**). Also erst bei der hohen Polarität wurde eine hervorragende Haftung erzielt. Geht man davon aus, dass die beiden in **Abbildung 4.3** dargestellten Kurven auch als Masterkurven für das hier betrachtete Substrat-/ Klebstoff-System angesehen werden können, ergab sich die Frage, ob auf Basis dieser Masterkurven ein Scale up von den Laborverhältnissen auf Produktionsbedingungen vorgenommen werden kann. Sie ist in Kapitel 5.1 beantwortet.

Um den Zusammenhang zwischen Polarität und Verbundfestigkeit auch statistisch nachzuweisen, wurde eine *lineare Regressionsanalyse* durchgeführt. Der erzielte *Korrelationskoeffizient r* /154/:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})(y_i - \overline{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2 \sum_{i=1}^{n}(y_i - \overline{y})^2}} \qquad \textbf{(4.1)}$$

kann als ein Maß für die Güte der Korrelation angesehen werden. Im Folgenden sind einige mit dem r-Wert vebundene Gütekriterien erwähnt.

Korrelationskoeffizient r:	Grad der Genauigkeit:
1,0 – 0,8	sehr hoch
0,8 – 0,6	hoch
0,6 – 0,4	mittelmäßig
0,4 – 0,2	gering
0,2 – 0	keine Korrelation

Die für PBT-EP-Verklebungen bestimmten r-Werte für die Korrelation zwischen der Polarität der Fügeteiloberfläche und der erzielten Verbundfestigkeit für unterschiedliche Konditionierungen (vgl. Kapitel 3.5.3), (vgl. **Abbildung 4.4**) lagen im Bereich hoch bis sehr hoch (vgl. **Tabelle 4.3**).

Konditionierung	Korrelationskoeffizient r
K1	0,80
K2	0,92
K3	0,87
K4	0,72
K5	0,83

Tabelle 4.3: Korrelationskoeffizienten für PBT-EP-Verklebungen nach unterschiedlicher Auslagerung (Konditionierung)

Betrachtet man **Abbildung 4.4** (PBT-EP) und insbesondere **Abbildung 4.5** (PP) im Detail, geht die Korrelation zwischen der Polarität und der Verbundfestigkeit bei PP (**Abbildung 4.5**) dagegen bei sehr hoher Polarität zum Teil sogar vollständig verloren. Die Einstellung einer maximalen Polarität führt also bei PP nicht immer zu der höchsten Verbundfestigkeit. Generell können die Kurven in den beiden Abbildungen für die Fügeteil-/Klebstoff-Systeme auch wieder als Masterkurven für ein Scale up benutzt werden (vgl. Kapitel 5.1).

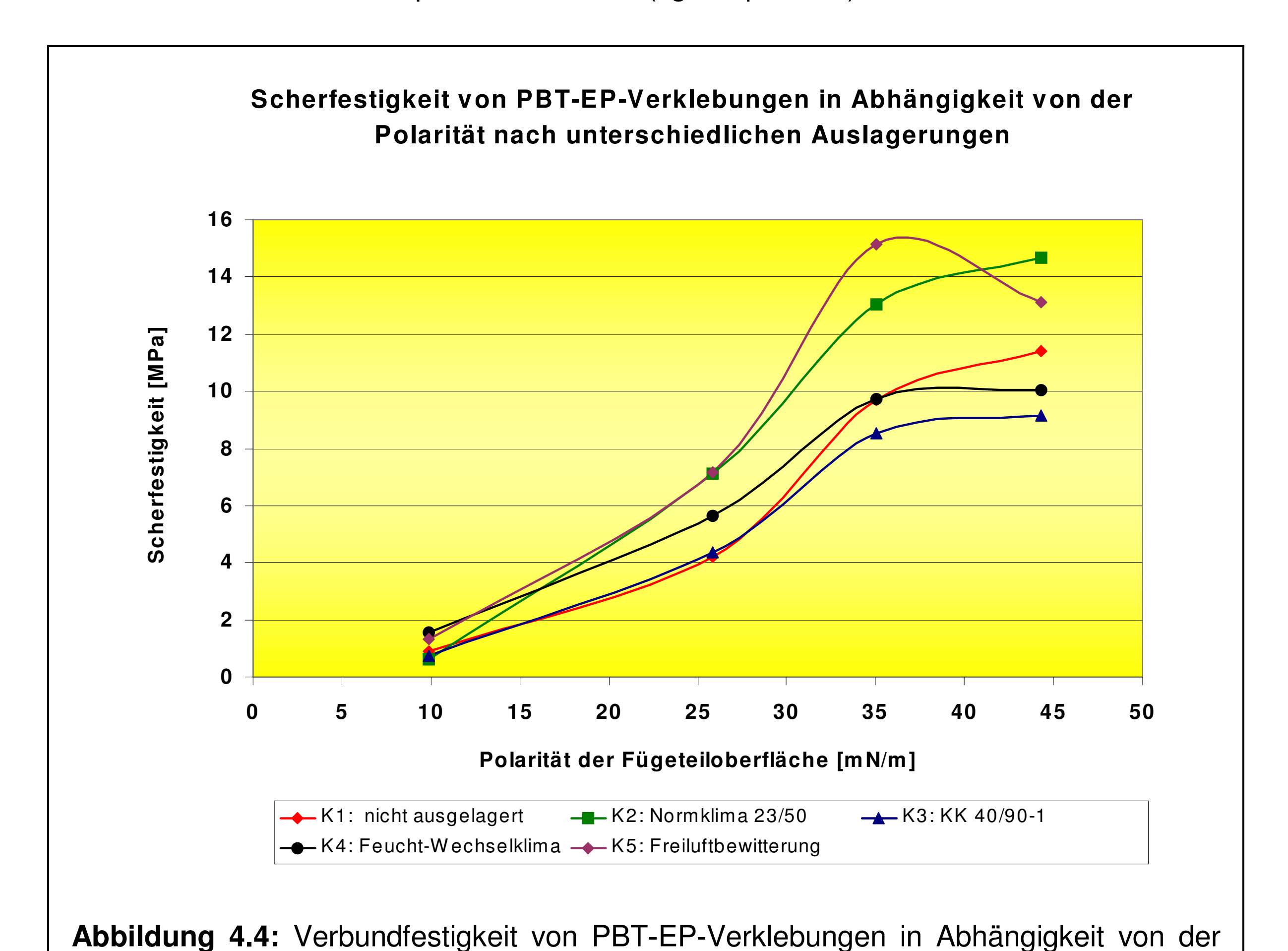


Abbildung 4.4: Verbundfestigkeit von PBT-EP-Verklebungen in Abhängigkeit von der Polarität des Substrates nach unterschiedlichen Auslagerungen

Es wurden auch wieder Bruchflächenanalysen durchgeführt. Diese ergaben, dass die PP-Klebverbunde jenseits des Maximums der Scherfestigkeit in der Form eines Kohäsionsbruches (innerhalb der Klebschicht) versagten. Die Kohäsionsfestigkeit in der Volumenphase der Klebstoffmatrix war also geringer als die Verbundfestigkeit in der Grenzschicht. Dieses Phänomen konnte noch nicht endgültig geklärt werden, ließe sich aber auf folgende Interpretation zurückführen. So könnte einerseits innerhalb der ausgehärteten Klebschicht z. B. durch *Konkurrenzadsorption* polarer Gruppen des flüssigen Klebstoffes an der „überaktivierten“ PP-Oberfläche (d. h. Vorhandensein einer höheren Anzahl an funktionellen Gruppen pro Flächeneinheit und damit stärkerer Wechselwirkungen im molekularen Nanimeterbereich) eine geschwächte Zone im grenzschichtnahen Bereich der ausgehärteten Klebschicht entstanden sein. Andererseits ist bekannt, dass bei der Aushärtung des Klebstoffes u. a. durch unzureichende Mischung beider Komponenten aber auch in Abhängigkeit vom molekularen Wechselwirkungsgrad des EP-Moleküls stärkere Vernetzungen entstehen, die letztlich zum Auftreten zusätzlicher innerer Spannungen führen, die eine Schwächung der Kohäsionsfestigkeit bewirken. Diese überlagern sich mit den durch äußere Kräfte bewirkten Spannungen und überlasten damit die innere Matrixstruktur.

Die Prozessparameter zur Einstellung der in **Abbildung 4.5** dargestellten unterschiedlichen Polaritäten der PP-Oberfläche wurden mit der in Kapitel 3.4.4 beschriebenen Optimierungsstrategie ermittelt. Ziel war hierbei die Variation der Polarität in Schritten von jeweils 5 mN/m.

Interessant ist auch der Vergleich der erzielten Ergebnisse bei Variation der internen Prozessparameter. So wird deutlich, dass sich bei nahezu identischem Gasgemisch, jedoch bei Erhöhung des Druckes (3-5) die Messwerte erhöhen. Eine weitere Druckerhöhung von 1,19 auf 1,26 mbar bei nahezu gleicher Prozessgaszusammensetzung führt eindeutig zu den höchsten Werten für die Scherfestigkeit (6). Überraschend ist der Abfall der Scherfestigkeit bei einer Plasmabehandlung mit reinem Sauerstoff (oxidativer Abbau der Polymerketten), obwohl hierdurch die Polariät (7) noch einmal gesteigert werden konnte.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen geht weiter hervor, dass PP-PUR-Verklebungen (**Abbildung 4.5**) zu höheren Scherfestigkeiten führten als die EP-Verklebungen. Dies ist möglicherweise auf die höhere Grundelastizität der PUR-Klebstoffmatrix verglichen mit der steiferen EP-Matrix zurückzuführen. Interessant ist weiterhin jedoch, dass der Einfluss der Polarität der Fügeteiloberfläche (PP) bei beiden Klebstoffsystemen gleich ist.

Bei einer Plasmavorbehandlung besteht also auf dem Wege der Änderung der internen Prozessparameter eine große Vielfalt von Variationsmöglichkeiten. Dennoch möchte man immer möglichst umgehend das Optimum der oberflächenenergetischen Zustände / Polaritäten an den Fügeteiloberflächen erreichen. Dies lässt die Bedeutung einer geeigneten Optimierungsstrategie für die Anwendungspraxis klar erkennen. (vgl. Kapitel 3.4.4).

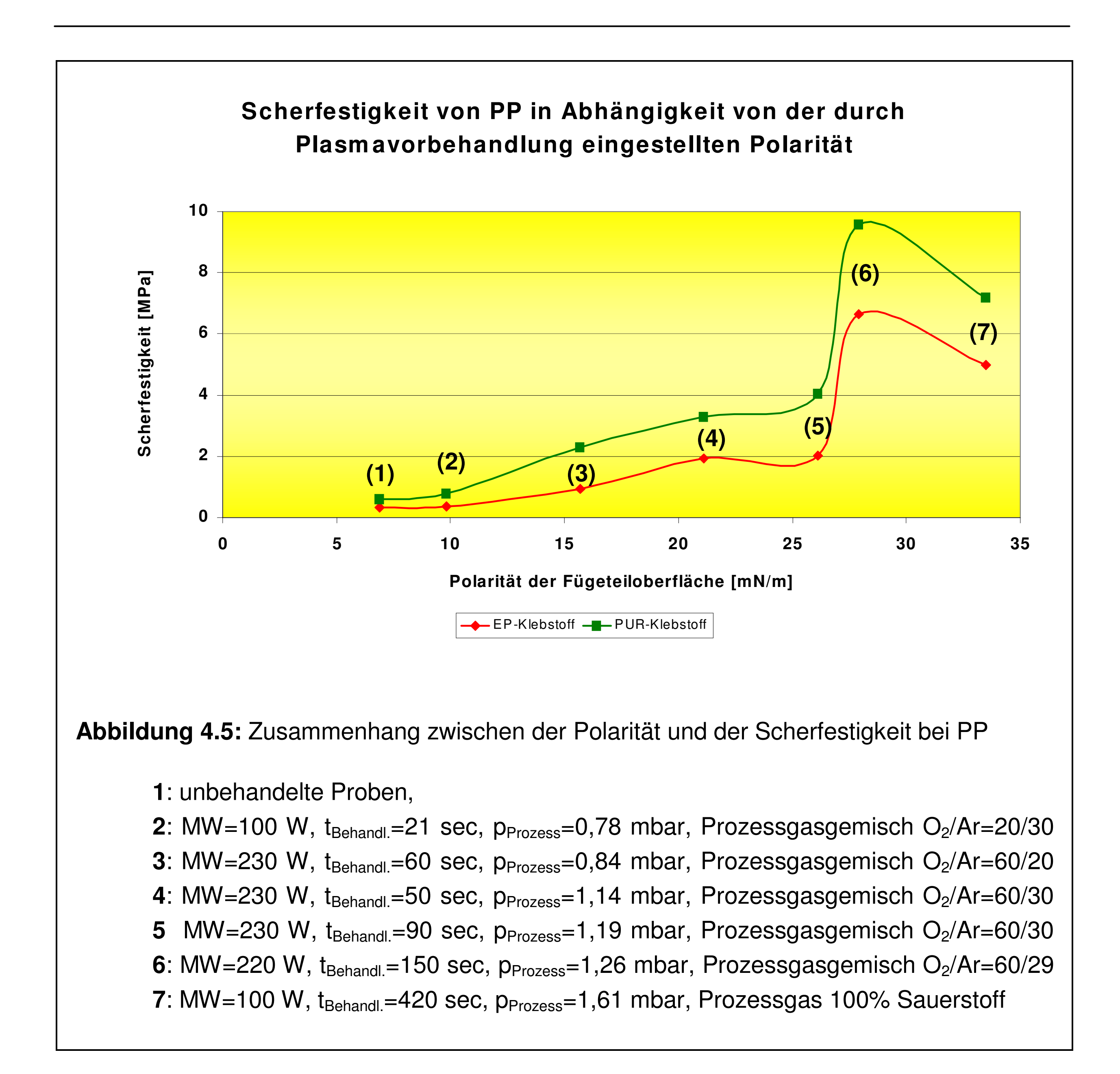


Abbildung 4.5: Zusammenhang zwischen der Polarität und der Scherfestigkeit bei PP

1: unbehandelte Proben,
2: MW=100 W, $t_{Behandl.}$=21 sec, $p_{Prozess}$=0,78 mbar, Prozessgasgemisch O_2/Ar=20/30
3: MW=230 W, $t_{Behandl.}$=60 sec, $p_{Prozess}$=0,84 mbar, Prozessgasgemisch O_2/Ar=60/20
4: MW=230 W, $t_{Behandl.}$=50 sec, $p_{Prozess}$=1,14 mbar, Prozessgasgemisch O_2/Ar=60/30
5 MW=230 W, $t_{Behandl.}$=90 sec, $p_{Prozess}$=1,19 mbar, Prozessgasgemisch O_2/Ar=60/30
6: MW=220 W, $t_{Behandl.}$=150 sec, $p_{Prozess}$=1,26 mbar, Prozessgasgemisch O_2/Ar=60/29
7: MW=100 W, $t_{Behandl.}$=420 sec, $p_{Prozess}$=1,61 mbar, Prozessgas 100% Sauerstoff

4.4 Interpretation der Ergebnisse in Bezug auf die bekannten Adhäsionstheorien

Geht man von den im Kapitel 2.2 diskutierten Adhäsionsmodellen aus, stellt sich die Frage, welches dieser Modelle sich für die Interpretation der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse heranziehen lässt? Die Antwort ist eindeutig und bestätigt den internationalen Kenntnisstand, nämlich, dass nicht ein Modell allein die beobachteten Fakten und experimentell ermittelten Ergebnisse erklären kann. Vielmehr wird deutlich, dass das komplexe Zusammenwirken der chemischen und physikalischen Vorgänge in den Phasengrenzschichten bzw. Grenzflächenschichten letztlich die Klebverbundfestigkeit bestimmt.

Es muss allerdings betont werden, dass für die hier untersuchten Stoffsysteme bestimmte Besonderheiten zu nennen sind. Dies betrifft die Tatsache, dass es hier um organisch-polymere Stoffsysteme („Kunststoffe") geht, die sich hinsichtlich ihres molekularen Aufbaus in der Volumenphase und der daraus resultierenden Oberflächenstruktur erheblich von metallischen oder anorganischen Werkstoffen unterscheiden. Dazu gehören z. B. die Polaritäten an der Oberfläche (bei Metallen z. B. hervorgerufen durch Oxyd- oder Oxydhydratschichten), materialbedingte Potenzialdifferenzen oder auch die unterschiedliche Beweglichkeit von Oberflächenmolekülen bzw. Molekülsegmenten, die bei Polymerwerkstoffen strukturbedingt wesentlich größer ist.

Berücksichtigt man diese Besonderheiten, liegt es nahe, dass sowohl das *mechanische* als auch das *Diffusionsmodell* im Hinblick auf die Interpretation der Verbundfestigkeit bei Polymer-/ Polymer-Verklebungen eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen. Da jedoch eine quantitative Abschätzung des Anteils dieser treibenden Kräfte im Hinblick auf die experimentell gemessenen Verbundfestigkeiten äußerst schwierig ist, wurde er hier als immer in etwa der gleichen Größe vorhanden vorausgesetzt.

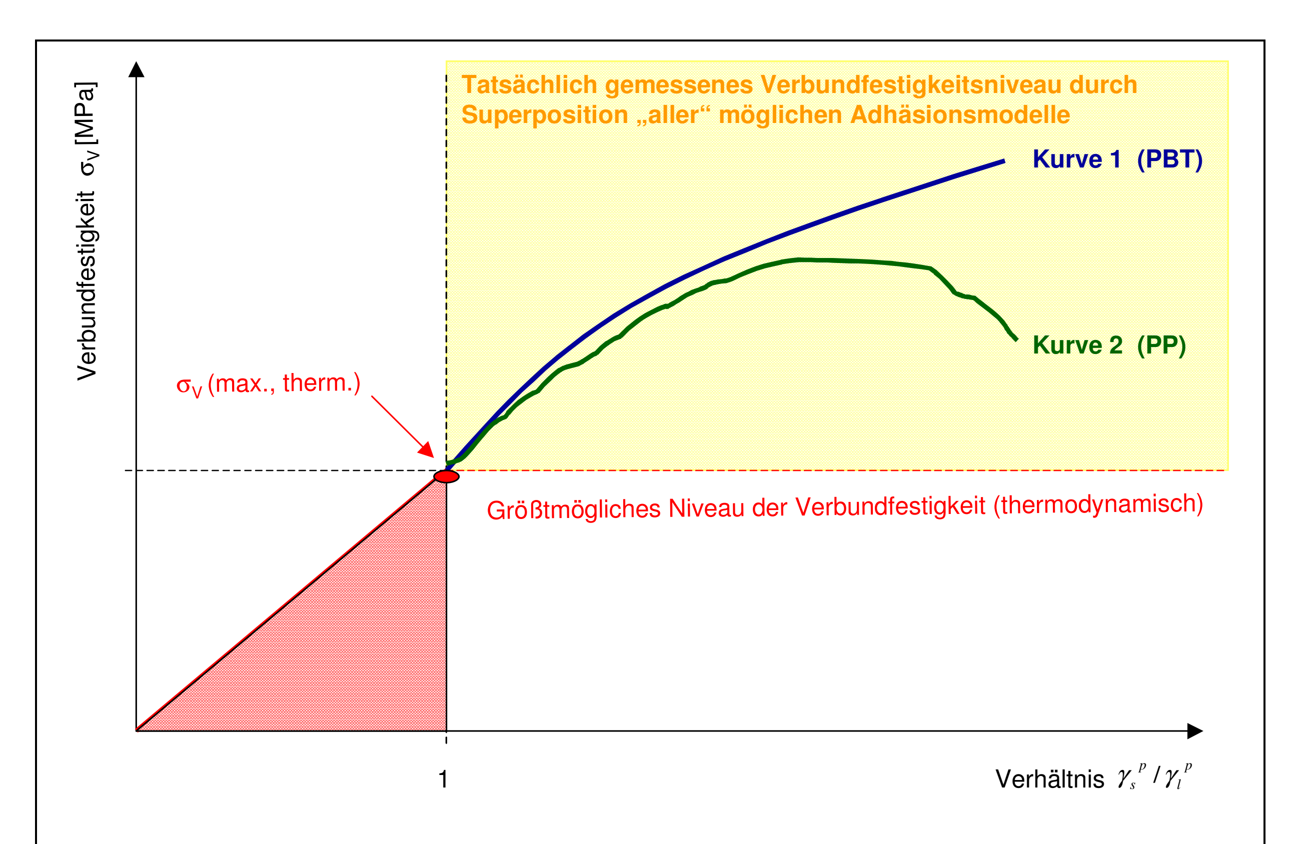


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der tatsächlich gemessenen Verbundfestigkeiten in Abhängigkeit vom oberflächenenegetischen Zustand der Substratoberfläche

Das gleiche gilt für möglicherweise auftretende chemische Bindungen *(chemisches Adhäsionsmodell)*. Diese Annahme wird durch folgende, während der experimentellen Untersuchungen über den Einfluss der Polarität auf die Verbundfestigkeit gemachte Beobachtungen unter-

stützt. Es konnte festgestellt werden, dass bei einer gezielten plasmachemischen Vorbehandlung der Polymeroberfläche, bei der das Niveau der Polarität oberhalb der für eine vollständige Benetzung erforderlichen lag, eine weitere Steigerung der Verbundfestigkeit nachzuweisen war. Dieses Phänomen legt die Annahme nahe, dass chemische Bindungen auftreten, dass aber andererseits auch mechanische Verankerungen oder Moleküldiffusion in der Grenzschichtphase stattfinden. Diese Aussage ist, da ein experimenteller Beweise nur schwierig zu erbringen ist, zunächst nur eine qualitative. Sie ist jedoch durchaus vertretbar. Zur Erläuterung sollen hier nun die Kurven in **Abbildung 4.6** diskutiert werden.

Trägt man die Scherfestigkeit gegen das Verhältnis $\gamma_s{}^p / \gamma_l{}^p$ der polaren Oberflächenenergieanteile des Substrates (s) und des Klebstoffes (l) auf und geht vom thermodynamischen Adhäsionsmodell aus, müsste bei vollständiger Benetzung $(\Theta = 0)$ bzw. beim Verhältnis $\gamma_s{}^p / \gamma_l{}^P = 1$, d. h. im Schnittpunkt $\sigma_v(\max., therm.)$ die maximale Verbundfestigkeit erreicht werden. Oberhalb von $\gamma_s{}^p / \gamma_l{}^P = 1$ müsste dann die Scherfestigkeit konstant bleiben. Die experimentell ermittelten Kurven reichen jedoch über das $\sigma_v(\max., therm.)$-Niveau hinaus. Das ist mit dem thermodynamischen Adhäsionsmodell nicht zu erklären. Es werden also noch andere Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht wirksam.

Die erzielten experimentellen Ergebnisse können also nur mit Einschränkungen die Gültigkeit der *physikalisch* und *physikalisch-chemisch* begründeten *Adhäsionsmodelle* (*Polarisationstheorie* und *thermodynamisch begründete Theorie*) bestätigen. Dies entspricht auch dem internationalen Erkenntnisstand. Andererseits sind die erhaltenen Ergebnisse aus ingenieurtechnischer Sicht für die Praxis besonders interessant und gleichzeitig praktikabel.

Wegen der bereits oben erwähnten stofflichen Besonderheiten der hier untersuchten Systeme kann das *elektrostatische Adhäsionsmodell* (Ausbildung einer *elektrischen Doppelschicht – EDS*) keinen Beitrag zur Klärung der Befunde liefern, da Potenzialdifferenzen nicht vorlagen.

Zusammendfassend zeigen die Untersuchungen, dass die gefundenen und gemessenen Verbundfestigkeiten bei den hier untersuchten Verklebungen nicht mit einer einzigen Adhäsionstheorie beschrieben werden können. Es wirken mehrere Faktoren zusammen. Wird eine Erklärung angestrebt, sollte eine interdisziplinäre Diskussion „aller“ zurzeit zur Verfügung stehenden Adhäsionsmodelle erfolgen, um die maximal mögliche Belastung von polymeren Verklebungen zu interpretieren.

5 Übertragung der Ergebnisse in die Praxis

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse diskutiert und interpretiert wurden, sollen in diesem Kapitel mögliche Praxisanwendungen aufgezeigt werden.

5.1 Masterkurven und Scale up von Laborergebnissen auf Produktionsprozesse

Wird in der Praxis eine Plasmavorbehandlung durchgeführt, werden vor dem Einfahren im allgemeinen erst *Masterkurven* (wie sie im vorherigen Kapitel als Beispiele dargestellt wurden) unter Laborbedingungen ermittelt, um den Zusammenhang zwischen dem oberflächenenergetischen Zustand der betrachteten Polymeroberfläche und der mit dem ausgewählten Klebstoff erzielbaren Verbundfestigkeit (Scherfestigkeit) an Modellkörpern zu ermitteln. Eine Masterkurve zeigt, bei welcher Polarität der Fügeteiloberfläche bei dem betrachteten Substrat-/ Klebstoffsystem die höchste Verbundfestigkeit erzielt wird.

Das *Scale up* von Laborbedingungen auf die Plasmavorbehandlung realer Bauteile unter produktionstechnischen Bedingungen bereitet dann allerdings einige Schwierigkeiten, da nur das durch die Masterkurven beschriebene Ziel bekannt ist. Im Hinblick auf die Plasmavorbehandlung der realen Bauteile muss dann eine weitgehend neue Optimierung erfolgen. Es herrscht dann im allgemeinen ein großer Zeitdruck und die Vorgehensweise muss dann möglichst effizientet sein.

Zurzeit wird in der industriellen Praxis im Allgemeinen empirisch vorgegangen. Es wirkt sich dann jedoch als erschwerend aus, dass das Kennfeld von Plasmaprozessoren, wie bereits früher dargestellt, von mehreren Parametern abhängig ist, die nicht einfach linear miteinander verknüpft sind. Es wurde aber bereits dargelegt /82, 102-103, 116-117, 155-158/, dass es nicht effizient ist, das Prozesskennfeld global in kleinen Schritten abzusuchen. Allein die systematische Abarbeitung von z. B. fünf Prozessparametern in einer 10-prozentige Abstufung zwischen Minimal- und Maximal-Einstellung, würde bereits 10^5 (100.000!) Einzelversuche erfordern. Glücklicherweise liegen meist bereits Erfahrungen aus ähnlichen früheren Applikationen vor und man kann mit der Suche in der Nähe des Optimums beginnen.

In Kapitel 3.4.4 wurde auch bereits erörtert, dass effizienter als lokale Suchverfahren solche Methoden sind, die auf der Modellierung des Prozesskennfeldes in der Umgebung eines Startpunktes beruhen. Es wurde in der vorliegenden Arbeit eine modifizierte Gradientenstrategie entwickelt und vorgeschlagen, die auch bei einem industriellen Einsatzfall bereits Erfolg brachte.

5.2 Qualitätssicherung mittels spezieller Testtinten

Zur Qualitätssicherung in der Produktion plasmabehandelter und zu fügender realer Bauteile kommt es darauf an, dass die für eine ausreichende Verbundfestigkeit notwendigen Beträge der

Oberflächenenergie und der Polarität innerhalb bestimmter Grenzen liegen. Diese Überwachung kann u. a. mit konventionellen Testtinten geschehen (vgl. hierzu DIN 53 364).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden im Hinblick auf die Oberflächenspannung und gleichzeitig in ihrer Polarität einstellbare *spezielle Testtinten* mit einer bestimmten Mischungsstrategie entwickelt. In den **Abbildungen 5.1** und **5.2** sind *Zustandsdiagramme von 3-Stoff-Systemen* angegeben, aus denen die Oberflächenspannung und die Polarität bei der jeweiligen Mischung und Konzentration der Ausgangsflüssigkeiten ablesbar sind.

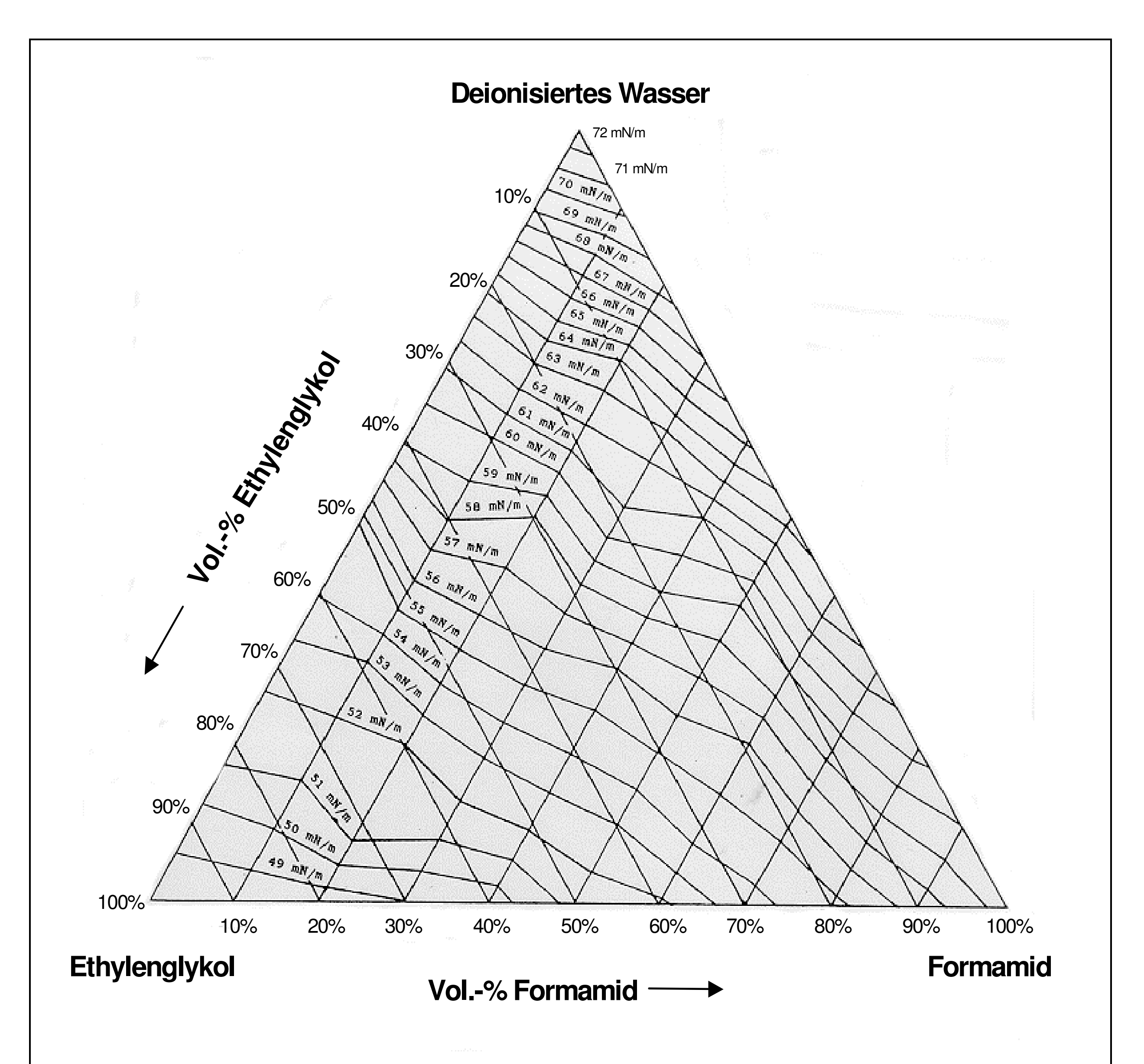


Abbildung 5.1: Zustandsdiagramm der *Oberflächenspannung* des 3-Stoff-Systems, bestehend aus deionisiertem Wasser, Formamid und Ethylenglykol

Im Hinblick auf den Einsatz der **speziellen Testtinten** zur Qualitätskontrolle in der Praxis müssen nach /82, 102, 156, 157/ nun folgende Punkte beachtet werden:

- Es müssen die für die angestrebte Haftung bzw. Verbundfestigkeit erforderliche Oberflächenenergie und Polarität bekannt sein bzw. bestimmt werden.
- Es ist eine ***Soll-Tinte*** zu generieren, die die Fügeteiloberfläche bei Einhaltung der Sollwerte noch vollständig benetzt, jedoch mit einem „Sicherheitsabstand“ oberhalb der unteren Grenze der geforderten Oberflächenenergie und Polarität nicht mehr spreitet.
- Es muss eine ***Alarm-Tinte*** realisiert werden, die an der unteren Grenze der tolerierbaren Werte in Bezug auf die Oberflächenenergie und Polarität nicht mehr vollständig spreitet (Θ messbar größer 0).
- Dann ist eine ***Kontroll-Tinte*** erforderlich, die an der oberen Grenze der geforderten Oberflächenenergie und Polarität („Überaktivierung“, vgl. Kapitel 4.3) noch nicht vollständig spreiten (Θ messbar größer 0) darf.

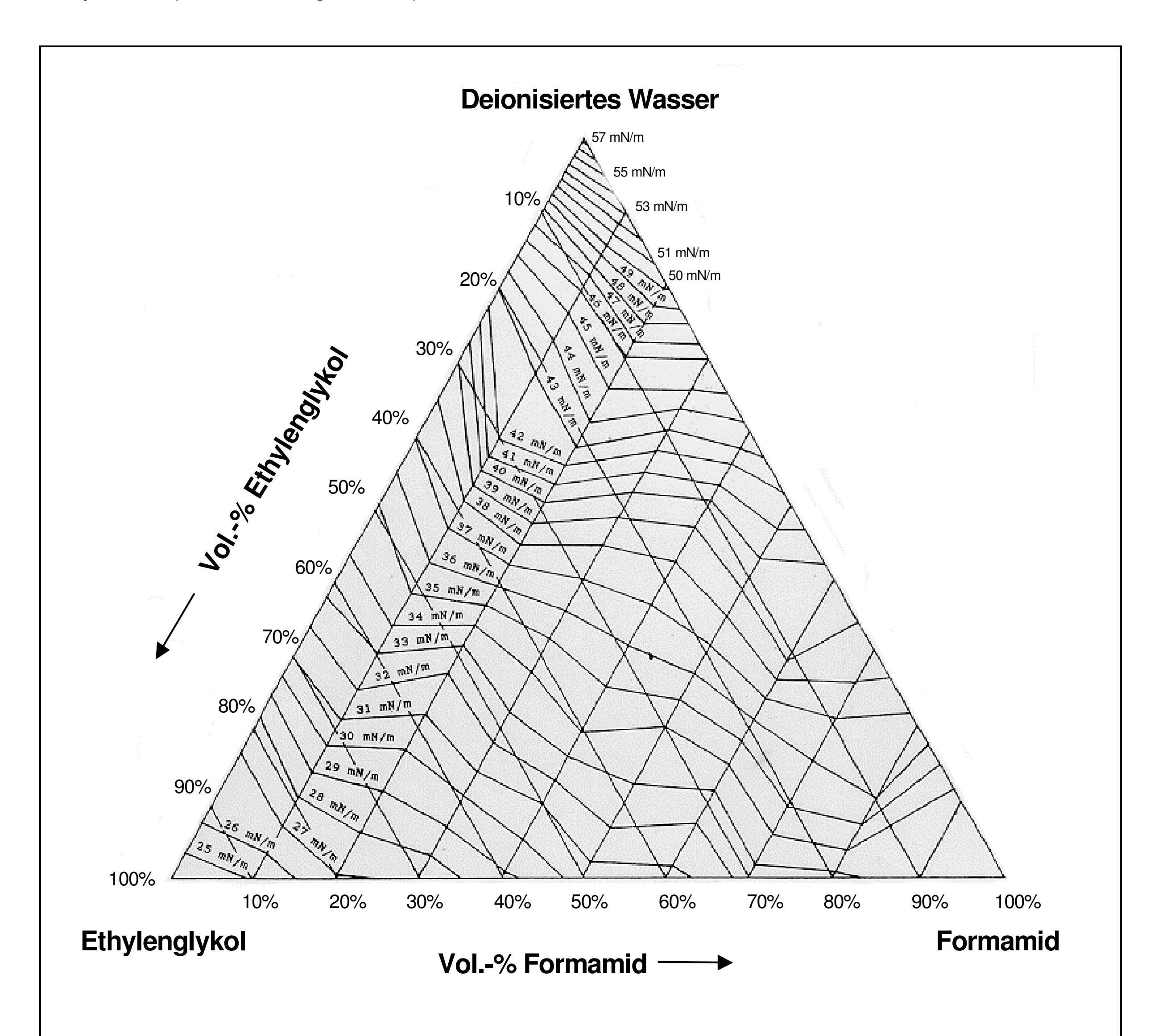


Abbildung 5.2: Zustandsdiagramm im Hinblick auf die *Polarität* des 3-Stoff-Systems, bestehend aus deionisiertem Wasser, Formamid und Ethylenglykol

Mit Hilfe der drei speziellen Testtinten kann dann die Qualitätssicherung in der Produktion realer Bauteile einfach durchgeführt werden.

Generell gilt für die Qualitätsüberwachung mittels des *speziellen Testtintensatzes* (Soll-, Alarm- und Kontroll-Tinte), dass sicherzustellen ist, dass alle den Produktionsablauf mitbestimmenden Einflüsse in engen Grenzen konstant gehalten werden. Die Laborbedingungen, unter denen die Masterkurven ermittelt wurden, sind ebenfalls eng toleriert.

Praktische Benutzung der speziellen Testtinten zur Qualitätssicherung

In der Produktion fahren üblicherweise Kontroll-Proben mit, an denen die speziellen Testtinten appliziert werden.

- Der *Sollzustand* ist dabei dadurch gekennzeichnet, dass die Soll- und Alarm-Tinte nach Auftrag mit einem Fliesstuch auf die Substratoberfläche ihre Benetzungsfläche nur etwas vergrößern, d. h. ein entsprechend eingewiesener Operateur erkennt keine signifikante Veränderung der Benetzungsfläche durch beide Tinten.
- Der *Alarmzustand* ist erreicht, wenn die Solltinte auf der vorbehandelten Substratoberfläche nicht mehr vollständig spreitet, jedoch noch die Alarmtinte. Der Beobachter wird darauf aufmerksam gemacht, dass der Sollzustand nicht mehr gewährleistet ist. Die unter den herrschenden Produktionsbedingungen durchgeführten Verklebungen liegen jedoch noch im „grünen" Bereich. Der Beobachter kann nun langsam den „ins nicht erlaubte" abdriftenden Vorbehandlungsprozess nachregeln. In dem Moment, in dem auch die Alarmtinte nicht mehr vollständig spreitet, ist jedoch die Produktqualität ernsthaft in Gefahr.
- Wenn die Soll- und Alarmtinte ihre Benetzungsflächen vergrößern (völliges Spreiten) und die *Kontrolltinte* auf der Substratoberfläche ebenfalls vollständig spreitet, liegt wahrscheinlich eine „Überaktivierung" der Fügeteiloberfläche vor. Dies kann den in Kapitel 4.3 bei PP beschriebenen Verbundfestigkeitsverlust nach sich ziehen.

5.3 Oberflächenmodifikation mittels Plasmapolymerisation am Beispiel der Innenseite eines Kunststoff-Kraftstoff-Behälters (KKB)

Das Innovationspotenzial von Plasmabehandlungen geht über das der Klebflächenvorbehandlung noch weit hinaus. Standen bei der Klebflächenvorbehandlung neben der Reinigung der Polymeroberfläche die Aktivierung im Vordergrund, ist es denkbar, mit Hilfe der Plasmapolymerisation auch Oberflächenschichten mit besonderen Eigenschaften zu erzeugen, wie z. B. dauerhaft haftvermittelnde Schichten (ohne Liegezeiteinfluss). Hier besteht aber noch besonderer Forschungsbedarf. Es ist auch denkbar, dass mit dem Aufbringen einer bestimmten Beschichtung eine Verklebung sogar vollständig umgangen werden kann.

Die gezielte plasmagestützte Beschichtung (Plasmapolymerisation) wurde inzwischen bereits bei einigen herausragenden Anwendungsfällen, wie der Innenbeschichtung von Kunststoff-Kraftstoff-Behältern (KKB) für mit Ottomotoren betriebene Fahrzeuge auf hohem Niveau entwickelt. Dieser Prozess soll im folgenden kurz dargestellt werden /159-174/.

5.3.1 Verfahrensentwicklung und –optimierung zur Innenbeschichtung des KKB mit Hilfe der Plasmapolymerisation

Anforderungen an die Plasmapolymerisation zur permeationsmindernden Innenbeschichtung von KKB waren folgende:

- Es war eine *ausreichende Schichtqualität* erforderlich, um die geforderte Barrierewirkung zu erfüllen (Funktionalität der Schicht).
- Die Barriereschicht sollte *homogen über die gesamte Fläche verteilt* sein (Monomergasführung und Strömungsverhältnisse im KKB).
- Die Barriereschicht muss *langzeitstabil* sein.

5.3.2 Der Polymerisationsprozess

In **Abbildung 5.3** ist der bei der Plasmapolymerisation des Hohlkörpers ablaufende Prozesses schematisch dargestellt.

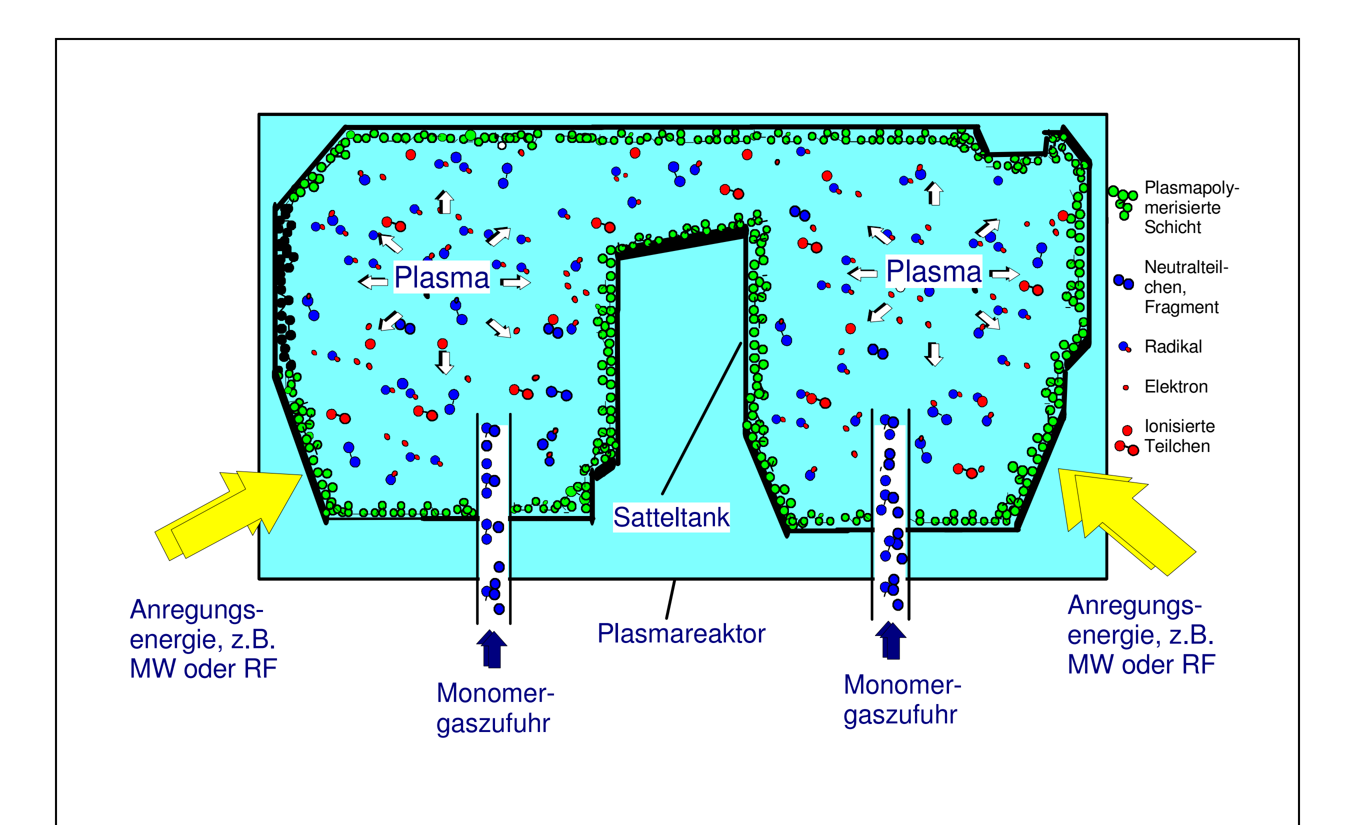


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Plasmaprozesses zur KKB-Innenbeschichtung

Nach Einbringen des KKB in die Reaktorkammer der Plasmaanlage wird ein Druck von kleiner 1 mbar erzeugt. Dann wird das Prozessgasgemisch in den Hohlkörper eingeleitet und – in diesem Falle – elektrodenlos mittels Mikrowellenenergie in den Plasmazustand gebracht.

Die erzeugten Radikale und Elektronen reagieren miteinander (Volumenpolymerisation) und mit der KKB-Innenfläche (Schichtbildung). Mit einer geeigneten Strömungsführung innerhalb des KKB wird erzielt, dass möglichst viele Gasfragmente mit der Substratoberfläche reagieren und zum Schichtaufbau beitragen. Nach Abschalten der Mikrowellenleistung erlischt das Plasma (Abschaltbare Chemie!).

Um wie bei einer Klebflächenvorbehandlung im Plasma (Aktivierung) die feste Polymeroberfläche für eine bestmögliche Annäherung des Klebstoffes aufzubereiten, reicht – wie bereits diskutiert - oftmals ein Sauerstoffplasma aus, um an der für viele Kunststoffe typisch unpolaren Substratoberfläche polare Gruppen wie z. B. Carbonyl- (>C=O) oder Carboxylgruppen (-COOH) zu erzeugen, an die sich dann während des Fügevorgangs die reaktiven Endgruppen des Klebstoffes anlagern und im zwischenmolekularen Bereich wechselwirken können.

Im Unterschied zur Plasmaaktivierung ist jedoch bei der Plasmapolymerisation die zweite Phase zu Prozessbeginn in ihrer chemischen und physikalischen Zusammensetzung noch gar nicht vorhanden. Sie liegt als ein Gemisch unterschiedlicher Einzelgase vor und die aufzubringende Schicht kann auf die vorliegende Substratoberfläche abgestimmt werden. Es bietet sich hier die Möglichkeit, die Barriereschicht übergangslos – also ohne Grenzfläche – auf der KKB-Innenfläche aufwachsen zu lassen, wie das in **Abbildung 5.4** schematisch dargestellt ist.

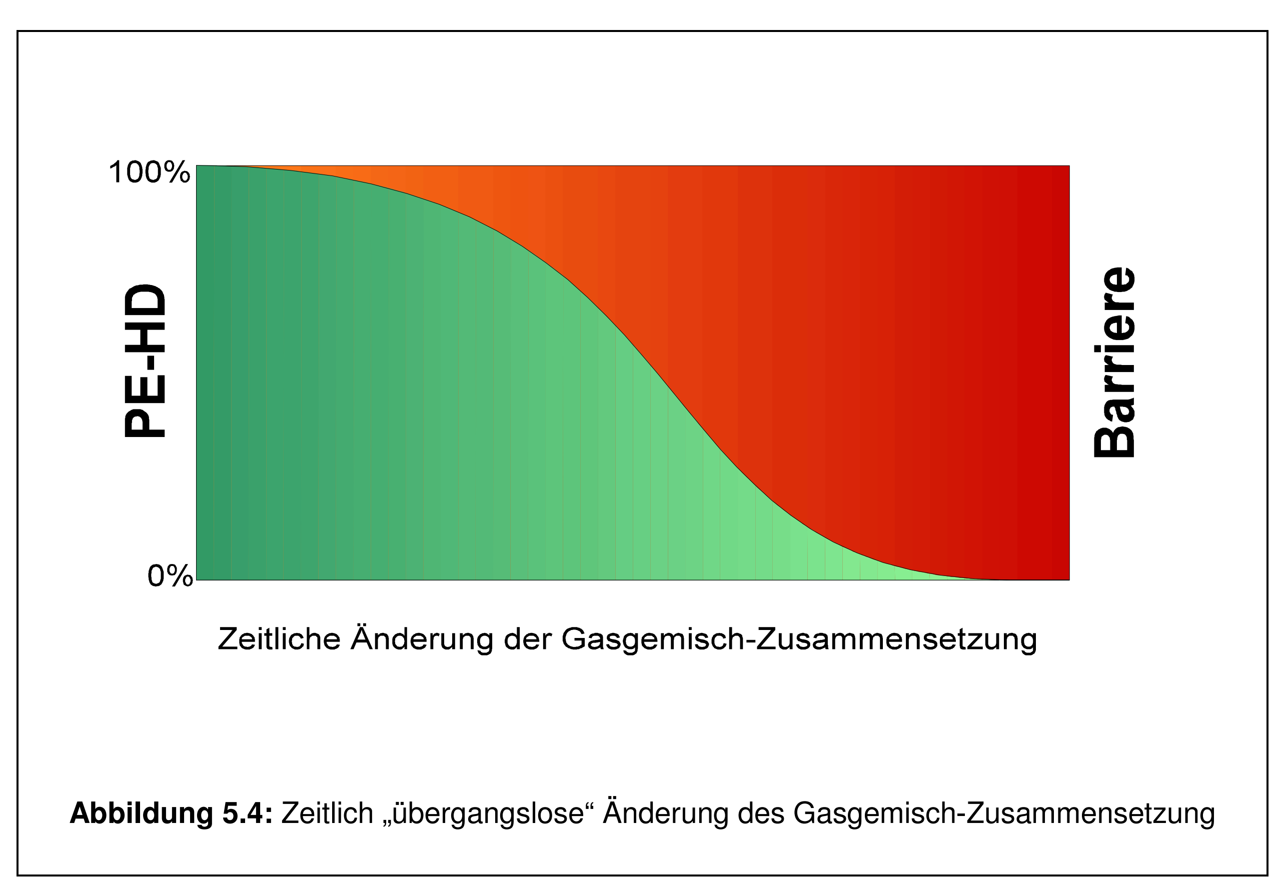


Abbildung 5.4: Zeitlich „übergangslose“ Änderung des Gasgemisch-Zusammensetzung

Hier sollte insbesondere eine Gradientenschicht aufgebaut werden /161/.

Der Plasmapolymerisation geht im Allgemeinen eine Reinigung voran. Es bietet sich hier z. B. eine Wasserstoffvorbehandlung an, die herstellungsbedingte Fehlstellen wie z. B. Fremdatome

in den obersten Molekülladen entfernen kann, so dass zu Beginn der eigentlichen Beschichtung eine weitgehend ideale Oberfläche vorliegt. Der übergangslose Schichtaufbau beginnt dann z. B. mit dem Monomergas Ethylen, das auch Grundbaustein desjenigen Polyethylens ist, aus dem der KKB besteht. (Damit wird Grenzflächenfreiheit erreicht.)

Mit fortlaufender Beschichtungszeit erfolgt dann ein stufenloser Übergang zu einer Schichtzusammensetzung, die die geforderte Barriere bewirkt. Technisch wird dies über mehrere Mass-Flow kontrollierte Gaseinlässe umgesetzt, die vor ihrer Zuführung in den KKB gemischt werden. Damit das Monomergasgemisch an alle Stellen der komplexen KKB-Innenfläche gelangt, bevor es polymerisiert, wird zusätzlich ein sogenanntes Trägergas eingesetzt.

Um die aufgewachsene Barriereschicht nach dem Schichtaufbau an ihrer Oberfläche noch weiter zu vernetzen, kann zusätzlich eine kurze Plasmanachbehandlung mit einem nicht polymerisierbaren Gas erfolgen.

Der attraktive zusätzliche Freiheitsgrad der Plasmapolymerisation im Vergleich zur konventionellen Polymerisation ist, dass die Stöchiometriegesetze der klassischen Chemie bei der Plasmapolymerisation überwunden werden. Es können so auch sonst nicht polymerisierbare Ausgangsstoffe, wie z. B. Methan, im Plasma als stark verzweigte und vernetzte makromolekulare Schichten abgeschieden werden. Dies zeigt zum einen das enorme Potenzial der Plasmapolymerisation auf, verdeutlicht aber auch gleichzeitig die Schwierigkeit, die während der Plasmabeschichtung ablaufenden Prozesse analytisch in Formeln zu fassen und somit einmal Vorhersagen machen zu können.

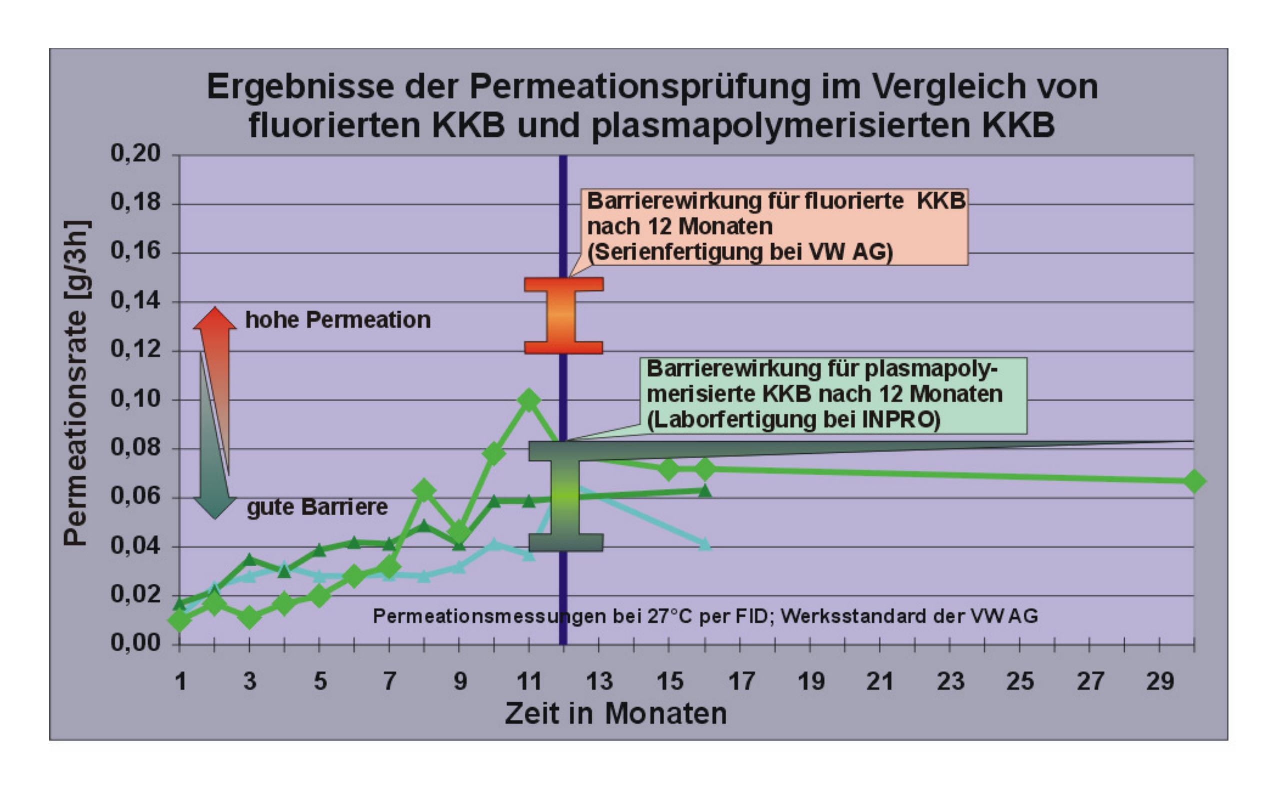


Abbildung 5.5: Ergebnisse der Permeationsprüfung an fluorierten und plasmapolymerisierten Serien-KKB

Abbildung 5.5 zeigt abschließend die Entwicklungsergebnisse der Plasmapolymerisation zur permeationsmindernden Innenbeschichtung von KKB im INPRO-Plasmalabor im Vergleich zum Stand der Technik (Fluorierung). Danach wird mit der Plasmapolymerisation eine um die Hälfte geringere Permeationsrate erreicht.

6 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die systematische Untersuchung der Klebverbundfestigkeit von PP- und PBT-Fügeteiloberflächen mit EP- und PUR-Klebstoffen. Insbesondere sollten die physikalischen und chemischen Einflüsse auf die Verbundfestigkeit ermittelt und nach Wegen gesucht werden, durch gezielte Einflussnahme auf die physikalischen und chemischen Steuergrößen wie die Polarität und die freie Oberflächenenergie optimale Adhäsionseigenschaften und damit Verklebbarkeit der Kunststoffe zu erreichen.

Polypropylen (PP) ist technisch besonders interessant. PP besitzt aber eine ausgesprochen unpolare Oberfläche und ist dadurch sehr schwer und nur mit einer entsprechenden Oberflächenvorbehandlung verklebbar.

Polybutylenterephthalat (PBT) gewinnt als thermoplastischer Konstruktionswerkstoff ebenfalls stark an Bedeutung und wurde deshalb in die Untersuchungen mit einbezogen.

Es gibt derzeit eine Reihe von Möglichkeiten, Oberflächenvorbehandlungen durchzuführen. Diese sollten recherchiert werden. Aus Umweltbelastungsgesichtspunkten ist die Niederdruck-Plasmatechnologie jedoch von besonderem Interesse. Der Nachweis ihres Einsatzpotenzials sowie ihre Bewertung standen deshalb im Mittelpunkt der Untersuchungen. Grundsätzlich sollten vier Aufgaben bearbeitet werden:

- Nachweis der Wirkung des ND-Plasmas als Vorbehandlungsmethode zur gezielten Veränderung der Oberflächenzustände von PP und PBT, insbesondere im Hinblick auf die Einstellung einer bestimmten Oberflächenenergie und Polarität. Beide sind entscheidende Einflussfaktoren im Hinblick auf die Erzielung einer guten Haftung.
- Erforschung des Zusammenhangs zwischen der freien Oberflächenenergie und der Polarität und der erzielbaren Verbundfestigkeit in Klebverbunden von PP und PBT mit EP- und PUR-Klebstoffen.
- Umsetzung der gewonnenen Ergebnisse in eine für die Praxis geeignete Strategie zur Erzielung einer optimalen Festigkeit von geklebten Polymer-/Polymer-Verbunden.
- Ableitungen von Qualitätssicherungsmaßnahmen zur zuverlässigen Realisierung der Klebverbunde in der Praxis, die schon im Vorfeld einer Verklebung Aussagen über die zu erwartende Verbundfestigkeit erlauben.
- Kurze Darstellung der Weiterentwicklungsmöglichkeiten der ND-Plasmatechnologie insbesondere im Hinblick auf die Veredelung von Oberflächen.

Ausgehend von einer Recherche der Grundlagen des Klebens und einer kritischen Analyse des Kenntnisstandes wurden gezielte experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Sie führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Es konnte erneut bestätigt werden, dass die ND-Plasmavorbehandlung von PP und PBT eine gezielte und reproduzierbare Veränderung (Modifikation) der Polymeroberflächen ermöglicht. Um jedoch die zur Erzielung einer befriedigenden Verbundfestigkeit erforderlichen Voraussetzungen, wie insbesondere entsprechende oberflächenenergetische Verhältnisse kontrolliert und reproduzierbar zu schaffen, sind Detailkenntnisse erforderlich, die in der vorliegenden Arbeit erarbeitet und darestellt wurden. Als wesentliches Ergebnis konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Wirkung eines ND-Plasmas maßgeblich durch 4 *interne* Prozessparameter, (die Behandlungszeit, die eingesetzte Energieleistung, dem Prozessdruck und vor allem vom Prozessgas für die chemischen Reaktionen) und mehrere *externe* Einflussparameter, wie insbesondere (dem Beladungsgrad der Prozesskammer, die Liegezeit zwischen Plasmabehandlung und Verklebung, und die Platzierung der Vorbehandlung in der Fertigungslinie u.a.) bestimmt wird.
2. Optimale Bedingungen im Hinblick auf die Prozessparameter der ND-Plasmavorbehandlung lassen sich nicht ökonomisch mit der separaten Variation einzelner interner Parameter erreichen, da sie sich gegenseitig beeinflussen. Daher ist der Einsatz einer besonderen Optimierungsstrategie erforderlich.
3. Es wurde eine Optimierungsstrategie entwickelt, die es erlaubt, innerhalb kurzer Zeit die optimale Prozessparameterkombination im Hinblick auf die Erzielung der angestrebten Oberflächenenergie bzw. Polarität der vorzubehandelnden Fügeteile unabhängig vom Typ und der Größe der Plasmaanlage zu ermitteln. Die vorgeschlagene Optimierungsstrategie stellt eine gut handhabbare Gradientenmethode dar. Ihre Leistungsfähigkeit wurde an Beispielen demonstriert.
4. Der Erfolg einer Plasmavorbehandlung wird an der erreichten freien Oberflächenenergie erkennbar. Diese wurde mit Randwinkelmessungen und Berechnungen nach Young-Dupré ermittelt. Parallel dazu erfolgten auch Kontaktwinkelmessungen mit Hilfe einer Wilhelmy-Platte. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war zufriedenstellend. Die Untersuchungen zeigten, dass beide auch für die Praxis gut geeignete Methoden aussagekräftige Informationen im Hinblick auf das Adhäsionsvermögen polymerer Werkstoffoberflächen liefern. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass die über Randwinkelmessungen berechenbaren Oberflächenenergien von der Auswahl der eingesetzten Benetzungsflüssigkeiten abhängen. Hierfür wurden experimentelle Beweise geliefert.
5. Die *Polarität* polymerer Oberflächen ist ein Ausdruck für die molekularen Veränderungen der Oberflächenschicht, z. B. durch die Bildung funktioneller Gruppen. Sie kann nach den erarbeiteten Erkenntnissen mit relativ hoher Sicherheit als Kenngröße der erreichbaren Güte von PP- und PBT-Verklebungen benutzt werden. Es wurden spezielle Testtinten entwickelt, mit denen die Polarität bestimmt werden kann. Diese können insbesondere auch zur Qualitätskontrolle in der laufenden Produktion eingesetzt werden.
6. Der enge Zusammenhang zwischen der in Druckscherversuchen ermittelten Verbundfestigkeit und der mittels der ND-Plasmatechnologie eingestellten Oberflächenenergie bzw. Polarität wurde in der vorliegenden Arbeit anhand zahlreicher Beispiele nachgewiesen. Dennoch muss mit Schwankungen gerechnet werden. Die Ursachen dafür liegen in den nicht immer

während der Klebungen exakt einhaltbaren Randbedingungen (Temperatur, Zeit, Anpressdruck, schwankende Luftfeuchte, ...).

7. Ein wichtiges Ergebnis war weiterhin, dass die optimale Verbundfestigkeit und die höchste Polarität nicht immer zusammenfielen. Durch eine Überaktivierung sank die Verbundfestigkeit bei PP wieder ab. Es traten Kohäsionsbrüche in der Klebschicht auf. Als Ursache dieses Phänomes wurde vom Auftreten einer Konkurrenz-Adsorption an der Grenzfläche der Fügepartner auf Kosten der Klebstoffmatrix ausgegangen.

8. Es wurde schließlich gezeigt, dass die Herstellung von Klebverbindungen in Produktionsanlagen mit Hilfe von unter Laborbedingungen gewonnenen Masterkurven beurteilt werden kann.

7 Literatur

/**1**/ **Krüger,R.:** *Haftbestimmende Einflußgrößen beim Lackieren und Kleben von Thermoplasten*, Dissertation 1980, RWTH Aachen

/**2**/ **Altmann,O.:** *Stand der Klebetechnik bei der Serienfertigung von Automobilen*, ADHÄSION 1991, Heft 3, S.10-16

/**3**/ **Cada,O; Smela,N.:** *Die Verklebung von Polyolefinen*, ADHÄSION 18 (1974), S.198-205

/**4**/ **Habenicht,G.:** *Kleben*, Springer-Verlag, München 1986, S.203 ff.

/**5**/ **Orth,B.; Schnurr,U.:** *Neue Kunststoffanwendungen im Fahrzeugbau von PP und Polyacetal,* Kunststoffe 68 (1978), S. 671-676

/**6**/ **Jaschke,N.; Schulze,D.:** *Kunststoffanwendung für Automobil-Karosserieteile,* Kunststoffe 71 (1981), S.155-158

/**7**/ **Walter,G.:** *Lackierte Kunststoffteile der Automobilindustrie,* Fachtagung „Lackierung von Kunststoffen“; DFO, Köln 1986

/**8**/ **Schindel-Bidinelli,E.:** *Strukturelles Kleben und Dichten (Band 1),* Hinterwaldner Verlag, München 1988

/**9**/ **Dierdorf,H.-R.:** *Diffusionsklebung*, Tagungsband: SWISS BONDING 88, 2.Fachseminar am Technikum Rapperswil, 4.-6.05.88, Hoppenstedt-Verlag, S.59-78

/**10**/ **Armbruster,K.; Osterhold,M.:** *Einfluss verschiedener Vorbehandlungsmethoden auf die Oberflächenspannung von Kunststoffen*, KUNSTSTOFFE 80 (1990) 11, S.1241-1244

/**11**/ **Armbruster,K.; Osterhold,M.:** *Vorbehandlungsmethoden und Benetzungsfähigkeit von Kunststoffen*, METALLOBERFLÄCHE 44 (1990) 11, S.517-519

/**12**/ **Bischoff,R.:** *Einfluss unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlungen auf Klebbarkeit, Alterung und Oberflächenbeschaffenheit von Polypropylen*, (Diss. TU Berlin 1988), Klebstoff-Dokumentum, Hinterwaldner-Verlag, München, 1988

/**13**/ **Bloss,F.P.:** *Klebflächenvorbehandlung bei Formteilen mit der Freistrahlelektrode*, Kleb-Technisches Forum - Neue und bewährte Verfahren in der Klebtechnik, 13./14.06.1988, Düsseldorf (ADHÄSION)

/**14**/ **Dorn,L.:** *Umweltfreundliche Oberflächenvorbehandlungsverfahren zur Verbesserung der Hafteigenschaften von Lacken und Klebstoffen auf recyclingfreundlichen Kunststoffen*, Abschlußbericht, TU Berlin, Fachgebiet Fügetechnik/Schweißtechnik

/**15**/ **Droscha,H.:** *Ozon-Vorbehandlung löst Haftprobleme bei Kunststoff-Oberflächen*, Oberfläche+JOT 1987, Heft 8, S.15-16

/**16**/ **Hansmann,J.:** *Corona-Oberflächenbehandlung*, ADHÄSION 1979, Heft 5, S.136-142

/**17**/ **Koran,P.; Guggenberger,R.:** *Saco - Neue Oberflächenvorbehandlung zur Festigkeitssteigerung von Langzeitklebungen*, Tagungsband: SWISSBONDING 90, 4.Fachseminar am Technikum Rapperswil, 28.-30.05.90, IKD Verlag, S.259-262

/**18**/ **Liebel,G.; Bischoff,R.:** *Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen - Niederdruckplasma verbessert Haftfestigkeit*, Chemie Anlagen und Verfahren, 21 (1988) 8, S.100,104,109

/**19**/ **Rasche,M.:** *Der Zugscherversuch in der Klebetechnik*, ADHÄSION 1990, Heft 11, S.36-43

/**20**/ **Rasche,M.:** *Kritische Betrachtungen des Zugscherversuches*, Kleb-Techn. Forum - Neue und bewährte Verfahren in der Klebtechnik, 13./14.06.1988 in Düsseldorf

/**21**/ **Schindel-Bidinelli,E.H.; Gutherz,W.:** *Konstruktives Kleben,* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988

/**22**/ **Bischof,C.; Possart,W.:** *Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen*, Akademie-Verlag, Berlin 1983

/**23**/ **Kollek,H.; Brockmann,W.:** *Die Grenzflächenschicht als dreidimensionales System – Voraussetzung für ein besseres Verständnis der Adhäsion in Klebungen,* Fortschrittsberichte der Deutschen keramischen Gesellschaft, Band 1 (1985), Heft 2

/**24**/ **Schlegel,H.:** *Stand und Grenzen theoretischer Betrachtungen zur Haftung bei Klebverbindungen*, Plaste und Kautschuk, 20. Jahrgang, Heft 6/1973, S.420-423

/**25**/ **Stipan,G.:** *Zur Haftung von Lacken auf Kunststoffoberflächen*, Dissertation am II.Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 1989

/**26**/ **Menges,G.:** *Einführung in die Kunststoffverarbeitung,* C.Hanser-Verlag, München 1979, S.170-174

/**27**/ **Bischof,C.; Bauer,A.:** *Bedeutung der Oberflächen für das Kleben*, in DECHEMA Monographien, Band 108 (1987), S.303-321, (Vorträge der Facktagung „FSK ´86“ in Frankfurt/Main, Herausgeber: W.Brockamnn und R.Henkhaus) – und:

Bischof,C.; Bauer,A.; Kapelle,R.; Schulze,R.-D.: *Chemische und Physikalische Einflussfaktoren auf die Haftung bei Metall-Polymer-Verbunden*, Tagungsband „Haftung

als Basis für Stoffverbunde und Verbundwerkstoffe, Hrsg. W.Brockmann, DGM-Verlag, Oberursel 1987

/28/ **Bischof,C.; Bauer,A.; Kapelle,B.; Possart,W.:** *The effect of pretreatment of the metal surface on the bonding strengh*, Int. J. Adhesion and Adhesives, Vol.5, No.2 (1985), S.97-102

/29/ **Bischoff,R.; Wahono,W.:** *Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche,* in: W.Brockmann; L.Dorn; H.Käufer: Kleben von Kunststoffen mit Metall, Springer-Verlag, Berlin 1989, S.152-179

/30/ **Bischof,C; Bauer,A.:** *Neue theoretische und experimentelle Ergebnisse über Wechselwirkungen an der Phasengrenze Metall-Polymer*, Plaste und Kautschuk, 34/1987, Heft 3, S. 111-116 – und:

Bischof,C.: *Oberflächenzustand und seine Charakterisierung,* in „Klebtechnik-Praxisseminar" der SWISSBONDING vom 20.-22. Okt. 1994 in Rapperswil

/31/ **Beenken,H.; Zastera,A.:** *Beschreibung der Fügeteiloberflächen,* Handbuch der Fertigungstechnologie – Kleben", C. Hanser-Verlag München 1992, S.177 ff.

/32/ **Bischof,C.:** *ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden,* Tagungsband zur plasmatec '92 am 25.09.1992 in Duisburg, ed.: Nowack,H.; Schindel-Bidinelli,E.H., S.19-37

/33/ **Walter,A.H.:** *Die Grundlagen der Adhäsionstheorien*, ADHÄSION 12 (1968), S. 542-548

/34/ **Potente,H.; Krüger,R.:** *Bedeutung polarer und dispersiver Oberflächenspannungs-anteile von Plastomeren und Beschichtungsstoffen für die Haftfestigkeit von Verbundsystemen*, farbe + lack 84, 2/1978, S.72-75

/35/ **Dyckerhoff,G.A.; Sell,P.-J.:** *Über den Einfluß der Grenzflächenspannung auf die Haftfestigkeit,* Die Angewandte Makromolekulare Chemie 21 (1972), S.169-185

/36/ **Brockmann,W.:** *Wechselwirkungen zwischen Klebstoff und Fügeteiloberfläche – eine Aufgabe der Analytik und des Nachdenkens*, Tagungsband: Konstruktives Kleben im Maschinen-, Anlagen- und Automobilbau, DVS-Verlag, Paderborn, Mai 1990, S.1-10

/37/ **Brockmann,W.:** *Reaktivität und Morphologie von Metalloberflächen als Basis für ein Modell der Adhäsion*, farbe und lack 86 (1980) 9, S.420-425

/38/ **De Bruyne,N.A.:** *Klebtechnik - Die Adhäsion in Theorie und Praxis*, Stuttgart: Berliner Union 1957

/39/ **De Bruyne,N.A.:** *The Nature of Adhesion*, Flight 28 (1939) 17

/40/ **Bischof,C.; Kapelle,R.; Possart,W.:** *Theoretische und experimentelle Probleme bei der Beschichtung von Bandstahl mit PVC*, in: Potsdamer Forschungen, Reihe B, 17/1979, S.11-36

/**41**/ **Weller,G.:** *Untersuchungen zum Einfluß der mechanischen Substratvorbehandlung auf die Haftfestigkeit an einem ausgewählten Polymer/Metall-Verbundsystem*, Dissertation (A) 1990, Pädagogische Hochschule Halle-Köthen

/**42**/ **Vojuckij,S.S.:** *Autohesion and Adhesion of High Polymers,* Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1963

/**43**/ **Seidler,P.O.:** *Neuere Theorien der Adhäsion von Hochpolymeren*, ADHÄSION Nr.11 (1963), S.503-512

/**44**/ **Derjagin,B.V.; Krotova,N.A.; Smilga,V.P.:** *Adhäsion fester Körper,* (russ.), Izdvo "Nauka", Moskau 1973

/**45**/ **Possart,W.; Müller,J.:** *The electrical double layer at the polymer-metal contact,* Phys. Stat. Sol. (a) 106 (1988), S. 525 und: (a) 84 (1984), S.319

/**46**/ **Possart,W.:** Habilitationsschrift, Akademie der Wissenschaften der DDR 1984

/**47**/ **Frohberg,M.G.:** *Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker*, VEB-Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980

/**48**/ **Zisman,W.A.:** *Influence of Constitution on Adhesion*, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.55, No.10, October 1963, pp.18-38

/**49**/ **Zisman,W.A.:** *Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution*, Advan.Chem.NY Ser 43 (1964) pp 1-51

/**50**/ **Zisman,W.A.:** *Constitutional Effects on Adhesion and Abhesion,* in: Weiss,Ph. (ed.): "Adhesion and Cohesion", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1962, S.176-208

/**51**/ **Fowkes,F.M.:** *Attractive Forces at Interfaces*, Industrial and Engineering Chemistry 56 (1964), pp.44-52

/**52**/ **Fowkes,F.M.:** in Patrick,R.L.: *"Treatise on Adhesion and Adhesives",* Vol.1, M.Dekker Inc., New York 1967

/**53**/ **Fowkes,F.M.:** in Burke,J.J.; Reed,N.L.; Weiss,V.: *"Surfaces and Interfaces, I. Chemical and Physical Characteristics",* Syracuse Univ.Press, New York 1967

/**54**/ **Girifalco,L.A.; Good,R.J.:** *A theorie for the estimation of surface and interfacial energies*, *Part I: Derivation and Apploication to interfacial tension*, J.Phys.Chem. 61 (1957) 7, pp.904-909

/**55**/ **Good,R.J.:** *Spreading Pressure and Contact Angle*, J.Colloid & Interf.Sci., Vol.52, No.2,August 1975, S.308-313

/**56**/ **Good,R.J.:** *Surface Free Energy of Solids and Liquids: Thermodynamics, Molecular Forces, and Structure*, J.Colloid & Interf.Sci., Vol.59, No.3, May 1977, S.398-419

/**57**/ **Good,R.J.:** *Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies, VI: Surface Energies of Some Fluorcarbon Surfaces from Contact Angle Measurements*, Advan.Chem.Ser.Nr.43, Am.Chem.Soc. 1964, S.74-87

/**58**/ **Good,W.R.:** *A Comparison of Contact Angle Interpretations*, J.Colloid & Interf.Sci., Vol.44, No.1, July 1973, S.63-71

/**59**/ **Good,R.J.:** in Patrick,R.L.: *"Treatise on Adhesion and Adhesives",* Vol.1, M.Dekker Inc., New York 1967

/**60**/ **Wu,S.:** *Interfacial and Surface Tensions of Polymers*, J.Macromol.Sci.-Revs. Macromol.Chem.; C10(1), 1-73 (1974)

/**61**/ **Wu,S.:** *Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion*, J.Adhesion, 1973, Vol.5, pp.39-55

/**62**/ **Wu,S.:** *Surface and Interfacial Tensions of Polymer Melts, II. Poly-(methylmethacrylate), Poly(n-butyl methacrylate), and Polystyrene*, The Journal of Physical Chemistry, Volume 74, Number 3, February 5, 1970, pp.632-638

/**63**/ **Wu,S.:** *Surface Tension of Solids: Generalization and Reinterpretation of Critical Surface Tension*, Polymer Science and Technology, Volume 12 A, Adhesion and Adsorption of Polymers, Plenum Press, New York, 1980, S.53-66

/**64**/ **Kaelble,D.H.:** *Surface and Interfaces*, in: Physical Chemistry of Adhesion, Science Center, North American Rockwell Corp., Thousands Oaks, California, Wiley-Interscience, New York 1970, S.117-148

/**65**/ **Kaelble,D.H.:** *Surface Energie Criteria of Adhesion*, in: Physical Chemistry of Adhesion, Science Center, North American Rockwell Corp., Thousands Oaks, California, Wiley-Interscience, New York 1970, S.149-189

/**66**/ **Sharpe,L.H.; Schonhorn,H.:** *Theory Given Direction To Adhesion Work: New theory is based on surface energetics, helps predict what constitutes a good adhesive*, Chem.Engng.News, Bd.15 (1963), Nr.4, pp.67-68

/**67**/ **Young,Th.:** Phil.Trans.Roy.Soc., London 95 (1805), 65

/**68**/ **Dupré,A.:** *Théorie Méchanique de la Chaleur´,* Gauthier-Villars, Paris 1869, p.369

/**69**/ **Weser,C.:** *Die Messung der Grenz- und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten - eine Gesamtdarstellung für den Praktiker* -, GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium, 24 (1980) 642-648 und 734-742

/**70**/ **Etmanski,B.; Ehrenstein,G.W.:** *Zuverlässigkeit von Oberflächenspannungsmeß-verfahren zur Vorhersage der Haftfestigkeit von Kunststoffklebverbindungen*, Werkstoffe und Innovation 11/12 1990, S.44-47

/**71**/ **Gleich,H.; Criens,R.M.; Moslé,H.G.; Leute,U.:** *The Influence of Plasma Treatment on the Surface Properties of High Performance Thermoplastics*, I.J.ADHESION AND ADHESIVES VOL.9 NO.2 APRIL 1989, pp 88-94

/**72**/ **Owens,D.K.; Wendt,R.C.:** *Estimation of the Surface Free Energy of Polymers*, J.of Applied Polymer Science, Vol.13, pp.1741-1747 (1969)

/**73**/ **N.N.:** *Oberflächeneffekte durch Plasmapolymerisation, Neue Technologie führt zur Eigenschaftsverbesserung bei Kunststoffen*, K-Plastic- und Kautschukzeitung - Nr.336 vom 21.04.88, S.9

/**74**/ **Zorll,U.:** *Neue Erkenntnisse über die Bedeutung der Benetzung für die Adhäsion bei Beschichtungs- und Klebstoffen*, ADHÄSION 22 (1978), S.320-325

/**75**/ **Kamusewitz,H.:** *Die thermodynamische Interpretation der Adhäsion unter besonderer Beachtung der Folgerungen aus der Theorie von GIRIFALCO und GOOD*, Dissertation (B) an der Pädagogischen Hochschule Halle "N.K.Krupskaja" 1987

/**76**/ **Schultz,J.; Tsutsumi,K.; Donnet,J.-B.:** *Surface Properties of High-Energy Solids - I.Determination of the dispersive component of the surface free energy of Mica and its energy of adhesion to water and n-Alkanes*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.59, No.2, April 1977, pp 272-276

/**77**/ **Schultz,J.; Tsutsumi,K.; Donnet,J.-B.:** *Surface Properties of High-Energy Solids - II.Determination of the nondispersive component of the surface free energy of Mica and its energy of adhesion to polar liquids*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.59, No.2, April 1977, pp 277-282

/**78**/ **Schulze,R.D.; Possart,W.; Kamusewitz,H.; Bischof,C.:** *Young´s equilibrium contact angle on rough solid surfaces,* Part I: An experimental determination, J. Adhesion Sci. and Technol. Vol. 3, No.1, S. 39-48 (1989)

/**79**/ **Bischof,C.; Schulze,R.D.; Possat,W.:** *The influence of the surface state of polymers on the determination of the contact angle*, in K.W.Allen: Adhesion Bd. 12, S.1-16, Elsevier Applied Science Publ. Ltd. 1988

/**80**/ **Brockmann,W.:** *Über Haftvorgänge beim Metallkleben*, ADHÄSION 13 (1969), Heft 9, S.335-342 u. Heft 11, S.448-460 und ADHÄSION 14 (1970), Heft 2, S.52-66 u. Heft 7, S.250-252

/**81**/ **Bischof,C.; Bauer,A.:** *Das „Mikroelektrolyt-Modell“ – eine Möglichkeit zur Interpretation molekularer Wechselwirkungen in der Phasengrenzschicht Metall/Polymer*, in „Potsdamer Forschungen“, Reihe B/1989, Heft 59, S.89-97

/**82**/ **Gleich,H.; Hansmann,H.:** *Niederdruck-Plasmabehandlung zur gezielten Modifizierung thermoplastischer Fügeflächen - Teil I: Einfluß der Prozeßparameter und Prozessoptimierung*, ADHÄSION 1991, Heft 1/2, S.15-19

/**83**/ **Rasche,M.:** *Oberflächenbehandlungsverfahren, Bewertungskriterien und Entwicklungstrends,* Tagungsband zur SWISS BONDING '92 vom 19.-21.05.92 in Basel, ed.: Schindel-Bidinelli,E.H., S.71-82

/**84**/ **Gleich,H.:** *Verbesserung der Benetzungsfähigkeit durch Plasmabehandlung*, ADHÄSION 1989, Heft 3, S.9-15

/85/ **Gleich,H.:** *Zum Einfluß von Plasmabehandlungen auf die Benetzungsfähigkeit und Klebfestigkeit von Kunststoffoberflächen*, Diplomarbeit 1987, Universität-GH-Duisburg, FB 7, Werkstofftechnik

/86/ **Bloss,F.P.:** *Koronavorbehandlung von Formteilen mit der Freistrahlelektrode*, Kunststoff-Lackiertagung am 8./9.12.1988 in München (oberfläche & jot)

/87/ **Dorn,L.; Wahono,W.:** *Beizen ist out - Klebflächenvorbehandlung von Kunststoffen und Teilen aus Verbundwerkstoffen*, Maschinenmarkt 96 (1990) 51/52, S.34-39

/88/ **Rasche,M.:** *Oberflächenbehandlung von Kunststoffen*, Tagungsband: SWISSBONDING 88, 2.Fachseminar am Technikum Rapperswil, 4.-6.05.88, Hoppenstedt-Verlag, S.127-164

/89/ **Auerbach,S.:** *Oberflächenstruktur des PE´s und Haftfestigkeit von PE-Verbindungen,* Plaste u. Kautschuk 25 (1978), S.659-661

/90/ **Brewis, D.M.; Briggs,D.:** *Adhesion to Polyethylene and Polypropylene,* Polymer 22 (1981), S. 7-16

/91/ **Mittrop,F.:** *Vorbehandlungsverfahren für das Kleben von Kunststoffen*, Kunststoffe und Klebverfahren für KST, VDI-Verlag, Düsseldorf 1974, S.33-51

/92/ **Brockmann,W.:** *Das Kleben chemisch beständiger Kunststoffe*, ADHÄSION 22 (1978), S.33-44, 80-86, 100-103

/93/ **N.N.:** *Kontrollierte Flammbehandlung zum leichten Kleben von Kunststoffoberflächen und –folien,* Adhäsion 27 (1983), S.6

/94/ **Fröhlich,H.:** *Ein neues Gerät zur Vorbehandlung von Polyäthylen-Artikeln*, KUNSTSTOFFE 51 (1961) 10, S.657-659

/95/ **N.N.:** *Vorbehandlung von Polypropylenfolie durch Corona-Entladung,* Kunststoffe 55 (1965), S.805

/96/ **Kim,C.Y.; Evans,J.; Goring,D.A.J.:** *Corona-Induced Autohesion of PE,* J. appl. Polymer Science 15 (1971), S.1357-1364 und S.1365-1375

/97/ **Bischoff,R.; Rasche,M.:** *Niederdruckplasmavorbehandlung für das Kunststoffkleben*, aus: Fachtagung Fertigungssystem Kleben, TU Berlin 1984

/98/ **Dorn,K.; Bischoff,R.; Rasche,M.:** *Klebflächenvorbehandlung im Niederdruckplasma*, Kunststoffberater 29 (1984) 7/8, S.22-26

/99/ **Dorn,L.; Gärtner,J.; Rasche,M.:** *Hochfeste PE-Klebverbindungen durch Vorbehandeln im Niederdruckplasma*, Kunststoffe 76(1986) 3, S.249-253

/100/ **Dorn,L.; Rasche,M.; Bell,G.:** *Kleben von Kunststoffen nach Vorbehandlung im Niederdruckplasma*, Kunststoffe 73 (1983) 3, S.139-142

/101/ **Gleich,H.:** *Niederdruckplasmatechnologie - Aufbau, Möglichkeiten und Einsatzbereiche* -, Vortrag zur Kunststoff-Lackiertagung, München 8./9.12.1988

/**102**/ **Gleich,H.; Hansmann,H.:** *Niederdruck-Plasmabehandlung zur gezielten Modifizierung thermoplastischer Fügeflächen - Teil II: Analyse und Bewertung der plasmamodifizierten Kunststoffoberflächen*, ADHÄSION 1991, Heft 3, S.27-32

/**103**/ **Gleich,H.:** *Vorbehandlung polymerer Klebflächen im Niederdruckplasma*, Mat.-wiss.u.Werkstofftech. 24 (1993), S.42-48

/**104**/ **Grünwald,H.:** *Echt Ätzend! - Verbesserung der Adhäsion durch Plasma*, PRODOC Kunststoffmagazin 6/1989, S.70

/**105**/ **Liebel,G.:** *Niederdruckplasmabehandlung zur Reinigung und Modifizierung von Kunststoffoberflächen*, Galvanotechnik Nr.9, Bd.79 (1988)

/**106**/ **Liebel,G.:** *Oberflächenbehandlung mittels Niederdruckplasma*, ADHÄSION 1989/5, S.10-15

/**107**/ **Liebel,G.; Bischoff,R.:** *Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen*, Kunststoffe 77 (1987) 4, S.373-376

/**108**/ **Möhl,W.:** *Kunststoffoberflächen im Niederdruckplasma vorbehandeln*, Metalloberfläche 45 (1991) 5, S.205-207

/**109**/ **Rasche,M.:** *Modifizierung von Kunststoffoberflächen durch Niederdruckplasma-behandlung zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften*, ADHÄSION 1986/3, S.25-28

/**110**/ **Wahono,W.:** *Kunststoff-Klebverbindungen I,* in: Füge- und Verbindungstechniken für Kunststoff-Konstruktionen, DIF-Seminar 21-26-04, Düsseldorf 1992

/**111**/ **Hansmann,H.:** *Untersuchung der Enthaftungsvorgänge organischer Beschichtungen mit der Schallemissionsanalyse*, Diss. an der Universität-GH-Duisburg, 1986

/**112**/ **N.N.:** *Hostalen PPN*, Firmenschrift der Hoechst AG, 1986

/**113**/ **N.N.:** *Celanex 2500*, Firmenschrift der Hoechst AG, 1986

/**114**/ **N.N.:** *®ARALDIT AW 136H mit Härter HY 991,* Firmenschrift der Fa. Ciba Geigy, 1988

/**115**/ **N.N.:** *IBOLA® R101,* Technisches Merkblatt der Fa. H.B.Fuller GmbH, München 1987

/**116**/ **Gleich,H.:** *Zusammenhang zwischen Adhäsionsvermögen und Oberflächenenergie von Polymerwerkstoffen,* Tagungsband zur plasmatec ´93, Duisburg, 23.09.1993, S.79-108, ed.: Nowack,H.; Schindel-Bidinelli, E.H.

/**117**/ **Gleich,H.:** *Vorhersage - Wirkung der Plasmavorbehandlung von Klebflächen mit Testflüssigkeiten prüfen,* Maschinenmarkt, Würzburg 100 (1994) 10, S.56-59

/**118**/ **N.N.:** *Benutzerhandbuch des Prozessor-Tensiometers K12* der Fa. Krüss, Hamburg

/**119**/ **Lechner,H.:** *Die Kontaktwinkelmessung: Ein Verfahren zur Bestimmung der freien Grenzflächenenergie*, SWISSBONDING Praxisseminar 1994 20.10.1994)

/**120**/ **Fowkes,F.M.:** *Donor-Acceptor Interactions at Interfaces*, Polymer Science and Technology, Volume 12 A, Adhesion and Adsorption of Polymers, Plenum Press, New York, 1980, S.43-52

/**121**/ **Drost,H.:** *Plasmachemie - Prozesse der chemischen Stoffwandlung unter Plasma-Bedingungen*, Akademie-Verlag, Berlin 1978

/**122**/ **N.N.:** *Bedienungsanleitung zum Plasma-Prozessor 200-G*, Fa. Technics Plasma GmbH, Kirchheim b.München, 1989

/**123**/ **Rasche,M.:** *Qualitätsbestimmende Einflussgrößen bei Kunststoff-Metall-Klebverbindungen*, Schweißtechnische Forschungsberichte, Band 5, DVS Düsseldorf 1986

/**124**/ **Krabs,W.:** *Einführung in die lineare und nichtlineare Optimierung für Ingenieure,* B.G.Teuber-Verlag, Stuttgart 1983

/**125**/ **Bagda,E.:** *Haftfestigkeit zwischen Polymeren*, farbe + lack 84.Jahrgang 6/1978, S.403-404

/**126**/ **Bischof,C.; Bauer,A.:** *Leistungsfähigkeit und Grenzen der Charakterisierungs- und Prüfmethoden in der Klebtechnik*, Tagungsband: SWISS BONDING 90, 4.Fachseminar am Technikum Rapperswil, 28.-30.05.90, IKD Verlag, S.85-108

/**127**/ **Bischof,C.; Bauer,A.; Leonhardt,H.-W.:** *Theoretische und experimentelle Grundlagen - Stand und Grenzen der Prüfmethoden*, Plaste und Kautschuk, 30.Jahrgang, Heft 1/1983, S.1-5

/**128**/ **Brockmann,W.:** *Probleme bei der Messung von Adhäsionsvorgängen*, FARBE UND LACK 79.Jahrg., Nr.3, 1973, S.213-221

/**129**/ **Dorn,L.; Bischoff,R.:** *Prüfverfahren zur Haftfestigkeitsbewertung von Kunststoff-Metall-Verbindungen*, ADHÄSION 1987 (3), S.30-33

/**130**/ **Fauner,G.:** *Klebgerechte Gestaltung und Festigkeitsverhalten von Kunststoffklebungen*, Tagungsband: SWISS BONDING 88, 2.Fachseminar am Technikum Rapperswil, 4.-6.05.88, Hoppenstedt-Verlag, S.221-252

/**131**/ **Fauner,G.:** *Prüftechnologie von Kunststoffklebungen*, Tagungsband: SWISSBONDING 88, 2.Fachseminar am Technikum Rapperswil, 4.-6.05.88, Hoppenstedt-Verlag, S.279-296

/**132**/ **Groß,A.:** *Fertigungstechnologie Kleben - FTK*, ADHÄSION 1991, Heft 5, S.18-20

/**133**/ **Rasche,M.:** *Problematik der Prüfung von Polymer-Metall-Verbunden im Zugscherversuch*, ADHÄSION 1986, Heft 10, S.12-18

/**134**/ **Theuerkauff,P.; Groß,A.:** *Praxis des Klebens*, Springer-Verlag Berlin, 1989

/**135**/ **Nowack,H.; Gleich,H.:** *Einführung in die Thematik Haftung,* Tagungsband zur plasmatec´ 96 am 11.06.1996 in Wuppertal, ed.: PlatIn NRW

/**136**/ **Bergk,B., de Lange,H.:** *Entwicklungsschwerpunkte für neue und umweltfreundliche Lacksysteme,* Vortrag zur Kunststoff-Lackiertagung, München, 8./9.12.1988

/**137**/ **Volkersen,O.:** Energie und Technik (1953) 3

/**138**/ **Kaliske,G.; Blohm,G.:** *Meßverfahren zur Bestimmung des Benetzungswinkels zwischen Klebstoff und Fügeteilwerkstoff*, Plaste und Kautschuke 24/77, S. 251-252

/**139**/ **Comyn,J.:** *Surface treatment and analysis for adhesive bonding*, Int.J.Adhesion and Adhesives, Vol.10, No.3, July 1990, pp.161-165

/**140**/ **Dressler,S.:** *Plasma assisted surface treatment*, Precision Metal, 46 (1988) 10, S.27-37

/**141**/ **Friedrich,J.; Kühn,G.; Gähde,J.:** *Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren, 7 Teil I: Strukturänderungen von Polymeren nach Plasmaätzung*, Acta.Polymerica 30 (1979), Heft 6, S.470-477

/**142**/ **Hall,J.R.; Westerdahl,C.A.L.; Devine,A.T.; Bodnar,M.J.:** *Activated Gas Plasma Surface Treatment of Polymers for Adhesive Bonding*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.13, 1969, S.2085-2096

/**143**/ **Hansen,R.H.; Pascale,J.V.; de Benedictis,T.; Rentzepis,P.M.:** *Effect of Atomic Oxygen on Polymers*, Journal of Polymer Science: Part A, Vol.3, S.2205-2214, 1965

/**144**/ **Hansen,R.H.; Schonholm,H.:** *A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding*, Polymer Letters 1966, Vol.4, S.203-209

/**145**/ **Liston,E.M.; Rose,P.W.:** *Plasma modification of surfaces to enchance bonding, painting, printing and wetting*, ISPC-7 Eindhoven, July 1985, paper number P-4-5

/**146**/ **Mapleston,P.:** *Plasma technology progress improve options in surface treatment*, Modern Plastics International, Oktober 1990, pp.74-79

/**147**/ **Munro,H.S.; Grünwald,H.:** *The Influence of Power and Substrate Temperature on Chemical Composition, determined by ESCA, of the Inductively Coupled RF Plasma Polymerization of Acrylonitrile*, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol.23, 479-488 (1985)

/**148**/ **Palm,K.; Schräter,O.:** *Untersuchungen zur Wechselwirkung von Plasma mit Polymeroberflächen*, Wiss.Zeitschrift der pädagogischen Hochschule Erfurt, Mühlhausen, 14 (1978), Heft 1, S.81-88

/**149**/ **Poll,H.U.; Kleemann,R.; Meichsner,J.:** *Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen, II: Entstehung freier Radikale durch Einwirkung einer Glimmentladung*, Acta Polymerica 32 (1981), Heft 3, S.139-143

/**150**/ **Sliemers,F.A.:** *Niedertemperatur-Plasmabehandlung und -beschichtung zur Modifizierung von Werkstoffoberflächen*, Papier + Kunststoff-Verarbeiter 4-88, S.8-12 & 6-88, S.80-83

/**151**/ **Takahashi,Y.; Fukuta,K.; Kaneko,T.:** *Plasma treatment for painting of polypropylene bumber*, Exterior Body Panel Development SAE Int.Congr.a.Exposition, Detroit, MI, USA, 25 2-1 3 1985, 620 (1985) Mar, S.65-72

/**152**/ **Zöttl,A.:** *Optimierung der Verklebungen von glasmattenverstärktem Polypropylen durch Oberflächenvorbehandlung mit Niederdruckplasma*, Diplomarbeit 1988, TU München, Lehrstuhl für Fügetechnik

/**153**/ **Friedrich,J.; Kühn,G.:** *Kontrolle der Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen mittels ESCA,* LOT-Spektrum 70, Februar 1998, S. 5

/**154**/ **Bronstein,I.N.; Semendjajew,K.A.:** *Taschenbuch der Mathematik,* ISBN 3 87144 4928, Leipzig/Moskau 1979, S. 730f.

/**155**/ **Gleich,H.; Hansmann,H.:** *Plasmabehandlung ermöglicht Kunststofflackierung mit Wasserlacken ohne Primereinsatz*, Oberfläche & Jot 1991, Heft 5, S.54-58

/**156**/ **Hansmann,H.:** *Plasmavorbehandlung problematischer Kunststoffoberflächen für die Lackierung,* Tagungsband zur plasmatec '92 am 25.09.1992 in Duisburg, ed.: Nowack,H.; Schindel-Bidinelli,E.H., S.113-132

/**157**/ **Gleich,H.:** *Gezielte Modifizierung polymerer Klebflächen im Niederdruckplasma,* Tagungsband SWISS BONDING ´93, Rapperswil, 11.-13.05.1993, S.78-91, ed.: Schindel-Bidinelli, E.H.

/**158**/ **Gleich,H.:** *Innige Bindung - Gezielte Modifizierung thermoplastischer Klebflächen im Niederdruckplasma,* Maschinenmarkt, Würzburg 100 (1994) 4, S.40-44

/**159**/ **Rogos,J.; Gleich,H.; Hoyer,O.:** *Verfahren zur Herstellung plasmageeigneter Oberflächen thermoplastischer Kunststoffe,* Europäische Patentschrift EP 0 722 823

/**160**/ **Behrens,F.-W.; Gleich,H.; Hoyer,O.:** *Potentiale der INPRO auf dem Gebiet der Niederdruck-Plasmatechnik,* Vortrag zum II. Erfahrungsaustausch „Niederdruck-Entladungen zur Oberflächenbehandlung“, 14.-16.03.1995, Mühlleithen

/**161**/ **Gleich.H.; Hoyer,O.; Räuchle,E. Vollweiler,G.; Walker,M.:** *Verfahren zur plasmagestützten Herstellung multifunktionaler Schichten auf Kunststoffteilen,* Europäische Patentschrift EP 0 739 655

/**162**/ **Gleich,H.; Hoyer,O.:** *Haftungsaspekte bei der Beschichtung von Kunststoffkraftstoff-behältern,* Tagungsband zur plasmatec ´96 am 11.06.1996 in Wuppertal, ed.: PlatIN NRW

/**163**/ **Gleich,H.; Hoyer,O.; Klare,J.:** *Plasma engineering as an innovative technology for the automotive industry, an example: Barrier layers of polymer fuel tanks,* Vortrag zum „User´s Day auf der PSE ´96, Garmisch-Partenkirchen (9.-13.09.1996)

/**164**/ **Gleich,H.; Hoyer,O.; Klare,J.:** *Verfahren zur Herstellung von gegenüber Flüssigkeiten und/oder Gasen permeationssperrender Schichten auf Innenflächen von Hohlkörpern, insbesondere von Kunststoff-Kraftstoff-Behältern (KKB),* Deutsche Patenanmeldung 19700426, 8. Januar 1997

/**165**/ **Gleich,H.; Hoyer,O.:** *Plasmapolymerisation von Kunststoffbauteilen im Automobilbau,* Tagungsband SWISSBONDING ´98 vom 12.-1.05.1998 in Rapperswil/CH, S.75-84, ed.: Schindel-Bidinelli,E.H.

/**166**/ **Gleich,H.; Hoyer,O.; Kempen,T,; Klare,J.; Steinhardt,I.:** *Verfahren zur Herstellung multifunktionaler plasmapolymerisierter Schichten auf Kunststoffteilen, insbesondere auf der Innenseite von Kunststoffkraftstoffbehältern (KKB) aus Polyethylen,* Europäische Patentanmeldung vom 26.11.1998

/**167**/ **Gleich,H.; Heckel;H.; Hoyer,O.; Kempen,T.; Stechmann,L.; Steinhardt,I.:** *Plasmapolymerisation zur permeationsmindernden Innenbeschichtung von Kunststoffkraftstoffbehältern,* Postervortrag zur 9. Bundesdeutschen Fachtagung Plasmatechnologie, 3.-5.05.1999 in Stuttgart

/**168**/ **Suchentrunk,R.; Staudigl,G.; Gleich,H.:** *Oberflächenveredelung von Kunststoffen durch Plasmaverfahren,* in: Kunststoffe im Automobilbau ´99 – Variabel in die Zukunft, S.127-138, VDI-Verlag GmbH, und: Galvanotechnik 10/1999. S.2816-2821 und: VDI-K Jahrbuch 2000, S.271-282

/**169**/ **Gleich,H.; Heckel,H.; Hoyer,O.; Kempen,T.; Steinhardt,I.:** *Plasmapolymerisation von Kunststoffteilen im Automobilbau,* Vortrag zum Bondtec-Forum ´99 „Mobiltech“, Techtextil ´99 am 15.04.1999 in Frankfurt

/**170**/ **Steinhardt,I; Gleich,H.:** *Optimierung der Werkstoffeigenschaften von plasmapolymerisierten Barriereschichten,* Tagungsband zur SWISSBONDING ´99 vom 4.-6.05.1999 in Rapperswil/CH, S.71-82, ed.: Schindel-Bidinelli,E.H.

/**171**/ **Gleich,H.; Heckel,H.; Hoyer,O.; Kempen,T.; Steinhardt,I.:** *Vorrichtung zur Plasmapolymerisation von Hohlkörperchargen in Mehrstückbearbeitung,* Europäische Patentanmeldung 99109667.8-2115, Anmeldetag: 16.05.1999

/**172**/ **Gleich,H.; Forchert,C.-E.; Neuenburg,J.:** *Plasmaentwicklung in Berlin,* Galvanotechnik 10/1999, S.2822-2823

/**173**/ **Gleich,H.; Heckel,H.; Hoyer,O.; Kempen,T.; Steinhardt,I.:** *Verfahren zur Innenbeschichtung von Hohlkörpern,* Europäische Patentanmeldung 99121189.7-2111, Anmeldetag: 22.10.1999

/**174**/ **Gleich,H.; Hoyer,O.; Kempen,T.; Stechmann,L.; Krüger,P.:** *Maßgeschneiderte Schichten – Niederdruck-Plasmatechnik für Kunststoffteile im Automobilbau,* KU Kunststoffe Jahrg. 90 (2000) 11, S.50-52

Ein Teil der Versuchsergebnisse wurde im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten, die unter Anleitung des Autors an der Universität-GH-Duisburg durchgeführt wurden, ermittelt. Der Dame und den Herren sei für die gewissenhafte Versuchsdurchführung und für viele wertvolle Diskussionen herzlich gedankt.

/**Gl01**/ **Richter,M.:** *Ionen- und Plasmaätzen als Vorbehandlungsverfahren zur Verbesserung der Benetzungsfähigkeit von Kunststoffoberflächen,* Diplomarbeit 1989

/GI02/ **Kaserer,R.:** *Ermittlung der Klebfestigkeit von Kunststoffoberflächen im Zugscherversuch,* Studienarbeit 1991

/GI03/ **Gregl,B.:** *Einfluß der Verarbeitungsparameter auf die Oberflächenbeschaffenheit spritzgegossener Kunststoffteile,* Studienarbeit 1989

/GI06/ **Wefelnberg,J.:** *Zum Einfluß von Kammerdruck und Gasdurchsatz während der Plasmabehandlung spritzgegossener PS- und PP-Formteile,* Studienarbeit 1990

/GI07/ **Kutzner,U.:** *Zum Einfluß von Kammerdruck und Gasdurchsatz während der Plasmabehandlung spritzgegossener PC- und ABS-Formteile,* Studienarbeit 1990

/GI08/ **Wessel,M.:** *Konstruktion einer Einspannvorrichtung zur Ermittlung der Haftfestigkeit geklebter Kunststoffverbindungen im Scherversuch,* Studienarbeit 1989

/GI09/ **Rifai,H.; Gademann,Th.:** *Einfluß der ND-Plasmabehandlung auf die Oberflächenbeschaffenheit und die mechanischen Eigenschaften spritzgegossener PBT-Form teile, sowie der modifizierenden Wirkung des ND-Plasmas auf wärmebehandelte Proben,* Studienarbeit 1990

/GI11/ **Wessel,M.:** *Zum Einfluß polarer und dispersiver Oberflächenenergieanteile von Polypropylen auf die Haftfestigkeit beim Kleben,* Diplomarbeit 1990

/GI12/ **Neitzel,W.:** *Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Behandlungszeit und eingesetzter HF-Leistung bei der ND-Plasmabehandlung spritzgegossener PP- und PS-Formteile,* Studienarbeit 1990

/GI14/ **Gehring,J.:** *Untersuchung der Korrelation zwischen zerstörend (Scherversuch) und zerstörungsfrei (Ultraschall-Prüfung) ermittelten Haftfestigkeitswerten plasmavorbehandelter PP-Klebverbindungen,* Diplomarbeit 1991

/GI15/ **Alkan,Z.:** *Optimierung der Prozeßparameter bei der Niederdruck-Plasmavorbehandlung von Kunststoffoberflächen zur Erzielung vorgegebener Oberflächenenergiewerte,* Studienarbeit 1990

/GI16/ **Strater,F.:** *Zum Einfluß der Anregungsfrequenz (MHz-/GHz-Bereich) bei der Niederdruck-Plasmabehandlung thermoplastischer Kunststoffoberflächen,* Studienarbeit 1989

/GI17/ **Masuhr,P.:** *Vergleichende Untersuchungen zur Niederdruck-Plasmabehandlung von Kunststoffen mit und ohne Faraday-Käfig unter besonderer Berücksichtigung der örtlichen Lage der Proben im Reaktor,* Studienarbeit 1991

/GI18/ **Lehmann,W.:** *Wirkung verschiedener Antistatika auf die Klebfestigkeit Korona-vorbehandelter Kunststoffe unter besonderer Berücksichtigung des Liegezeiteinflusses,* Studienarbeit 1991

/GI19/ **Radtke,M.:** *Wirkung verschiedener Antistatika auf die Klebfestigkeit Plasma-vorbehandelter Kunststoffe unter besonderer Berücksichtigung des Liegezeiteinflusses,* Studienarbeit 1991

/GI20/ Fetzer,Th.; Renz,H.: *Ermittlung der Oberflächenspannungen von Testflüssigkeiten im Prozessor-Tensiometer nach der Ring- und Platten-Methode,* Studienarbeit 1991

/GI22/ Ibisi,S.: *Untersuchung der Einflüsse von Beladungsgrad und Kammerdruck auf das Vorbehandlungsergebnis von PP und PP/EPDM im MHz- und GHz-Plasmaprozessor,* Diplomarbeit 1991

/GI23/ Masuhr,P.: *Zum Einfluß der Liegezeit auf die Benetzbarkeit und Haftfestigkeit geklebter Kunststoffverbindungen,* Diplomarbeit 1991

/GI24/ Ebert,U.: *Zum Einfluß des Füllstoffgehaltes talkumgefüllter PP-Proben auf die Benetzbarkeit und Klebfestigkeit ohne/mit Niederdruck-Plasmavorbehandlung,* Studienarbeit 1992

/GI25/ Lehmann,W.: *Untersuchung der Schälfestigkeit verklebter PET-/PI-Folien,* Studienarbeit 1991

/GI26/ Stöcker,B.: *Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenenergieanteile polymerer Werkstoffe mittels Randwinkel- und dynamischer Kontaktwinkel-Messung,* Studienarbeit 1992

/GI27/ Vorbrüggen,F.: *Einfluß der Anregungsfrequenz (MHz-/GHz-Plasmavorbehandlung) auf die Klebfestigkeit thermoplastischer Kunststoffoberflächen,* Studienarbeit 1993

/GI28/ Radtke,E.: *Einfluß unterschiedlicher Konditionierung auf die Benetzbarkeit und Klebfestigkeit plasmavorbehandelter Kunststoffoberflächen,* Studienarbeit 1992

/GI29/ Kaserer,R.: *Maximale Ätzrate bei der Plasma-Reinigung trennmittel-kontaminierter PUR-Teile,* Diplomarbeit 1992

/GI30/ Radtke,E.: *Künstliche Alterung von Kunststoff-Verklebungen,* Diplomarbeit 1992

/GI31/ Angsten,Th.: *Aufbau und Erprobung einer Methode zur Bestimmung der Haftung geklebter ebener Kunststoffproben auf der Grunglage der Ultraschallprüfung in Tauchtechnik bei Senkrechteinschallung,* Studienarbeit 1993

/GI32/ Lehmann, W.: *Corona- und Niederdruckplasma-Vorbehandlung zur Verbesserung der Klebfestigkeit von Kunststoffoberflächen,* Diplomarbeit 1992

/GI34/ Stöcker, B.: *Vergleichende Untersuchungen des Prozeßgas-Einflusses auf die Schälfestigkeit verklebter PP- und PET-Folien nach Corona- und ND-Plasma-Vorbehandlung,* Diplomarbeit 1993